



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Mateja Šnajdar Musa

# **RAZVOJ TITAN-MAGNEZIJ KOMPOZITA ZA BIOMEDICINSKU PRIMJENU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Mateja Šnajdar Musa

# **RAZVOJ TITAN-MAGNEZIJ KOMPOZITA ZA BIOMEDICINSKU PRIMJENU**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl

Prof. dr. sc. Amir Ćatić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

Faculty of mechanical engineering and naval architecture

Mateja Šnajdar Musa

# **DEVELOPMENT OF TITANIUM- MAGNESIUM COMPOSITE FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl

Izv. prof. dr. sc. Amir Ćatić

Zagreb, 2015.

## PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU TABLICU

<b>UDK:</b>	66.017:615.46
<b>Ključne riječi:</b>	implantat, prah, titan, magnezij, biomaterijal, kompozit
<b>Znanstveno područje:</b>	TEHNIČKE ZNANOSTI
<b>Znanstveno polje:</b>	STROJARSTVO
<b>Institucija na kojoj je izrađen rad:</b>	Fakultet strojarstva i brodogradnje
<b>Mentori rada:</b>	Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl Izv. prof. dr. sc. Amir Ćatić
<b>Broj stranica:</b>	155
<b>Broj slika:</b>	91
<b>Broj tablica:</b>	19
<b>Broj korištenih bibliografskih jedinica:</b>	227
<b>Datum obrane:</b>	21.07.2015.
<b>Povjerenstvo:</b>	Doc. dr.sc. Željko Alar, predsjednik Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, mentor Izv. prof. dr. sc. Amir Ćatić, mentor Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković Izv. prof. dr. sc. Krešimir Grilec
<b>Institucija na kojoj je rad pohranjen:</b>	Fakultet strojarstva i brodogradnje

## ZAHVALA

Željela bih prvenstveno zahvaliti svojim mentorima prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu i prof. dr. sc. Amiru Ćatiću, obojica ste bili nesebični mentori. Zahvaljujem vam na vašoj stručnoj i kontinuiranoj potpori tijekom istraživanja i izrade ovog doktorskog rada. Hvala vam na ohrabrivanju u trenucima kad je bilo najteže. Vaši savjeti tijekom vremena učinili su me boljom znanstvenicom.

Zahvaljujem predsjedniku Povjerenstva za ocjenu i obranu ovog rada, doc. dr. sc. Željku Alaru na korisnim savjetima tijekom provedbe istraživanja ali i čitanja rada čime je značajno doprinio njegovoj kvaliteti.

Zahvaljujem se i ostalim članovima Povjerenstva, prof. dr. sc. Hrvoju Ivankoviću i prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu koji su svojim konstruktivnim komentarima i sugestijama tijekom planiranja i provedbe istraživanja doprinijeli njegovoj kvaliteti.

Nadalje, želim se posebno zahvaliti dr. sc. Martinu Balogu i dr. sc. Peteru Križiku sa Slovačke akademije znanosti na nesebičnoj pomoći u fazi izrade uzoraka korištenih tijekom ovog istraživanja, bez vas ovo istraživanje ne bi bilo moguće.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Janošu Kodvanju i svim djelatnicima Laboratorija za eksperimentalnu mehaniku, Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pomoći tijekom iscrpnih i dugih dinamičkih ispitivanja do kasnih večernjih sati.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Alar na stručnim savjetima, korisnim smjernicama i velikoj pomoći pri provedbi elektrokemijskih ispitivanja.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vinku Ivušiću na stručnoj i moralnoj potpori tijekom cijelog doktorskog studija. Uvijek sam znala da se imam kome obratiti s problemima znanstvene, ali i ljudske prirode i na tome ću uvijek biti zahvalna.

Želim se također zahvaliti svojem suprugu Zvonimiru, sinu Franku, roditeljima, ostatku obitelji te prijateljima na potpori, razumijevanju i odricanjima koje su mi pružili u svakom trenutku. Među njima posebno se želim zahvaliti ujaku Draženu, koji me nesebično udomio u Australiji sedam mjeseci za potrebe postdiplomskog studija, unutar kojeg se djelomično i rodila ideja za ovaj rad.

Na kraju željela bih se posebno zahvaliti svom neprežaljenom kolegi i velikom prijatelju, prof. dr. sc. Gojku Mariću koji je uvijek bio tu, za utjehu, dobar savjet, ali i smijeh u lijepim trenucima.

## SADRŽAJ

PREDGOVOR .....	I
SUMMARY .....	III
KLJUČNE RIJEČI .....	IV
KEYWORDS .....	IV
POPIS OZNAKA .....	V
POPIS SLIKA .....	X
POPIS TABLICA.....	XIII
1.1. Cilj i hipoteze istraživanja.....	3
1.2. Metodologija i plan istraživanja.....	3
2.1. Kompoziti s metalnom matricom .....	5
2.1.1. Komponente kompozita s metalnom matricom .....	7
2.1.2. Svojstva metalnih kompozita ojačanih česticama .....	11
2.1.3. Proizvodnja kompozita s metalnom matricom.....	16
2.1.4. Metalurgija praha .....	17
3. BIOMATERIJALI .....	32
3.1. Ključni zahtjevi za biomaterijale.....	33
3.1.1. Biokompatibilnost .....	34
3.1.2. Oseointegracija.....	35
3.1.4. Mehanička kompatibilnost – efekt prigušenja opterećenja .....	39
3.2. Podjela biomaterijala.....	42
4. TITAN I TITANOVE LEGURE U BIOMEDICINI .....	45
4.1. Općenito o titanu .....	45
4.2. Svojstva titana .....	47
4.3. Primjena titana i njegovih legura u biomedicini .....	51

4.3.1. Povijesni pregled titana u biomedicini .....	52
4.3.2. Trenutno stanje na području istraživanja titana za primjenu u biomedicini.....	53
5. MAGNEZIJ I NJEGOVA PRIMJENA U BIOMEDICINSKE SVRHE .....	61
5.1. Biorazgradnja magnezija.....	62
5.2. Istraživanja i razvoj primjene magnezija u biomedicinske svrhe.....	65
6. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI .....	67
6.1. Provedba eksperimenta .....	67
6.2. Odabir prahova za proizvodnju Ti-Mg kompozita.....	68
6.2.1. Odabir Ti-praha .....	69
6.2.2. Odabir Mg-praha .....	71
6.3. Prva iteracija ispitivanja – uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelima magnezija od 30 %, 20 % i 10 % .....	72
6.3.1. Proizvodnja uzoraka Ti30Mg, Ti20Mg i Ti10Mg .....	74
6.3.2. Karakterizacija uzoraka Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg .....	81
6.3.3. Analiza rezultata prve iteracije ispitivanja .....	97
6.4. Druga iteracija ispitivanja - uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelima magnezija od 10 % i 5 % .....	99
6.4.1. Analiza mikrostrukture uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII .....	101
6.4.2. Elektrokemijsko ispitivanje uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII .....	105
6.4.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII .....	112
6.4.4. Analiza rezultata mehaničkog ispitivanja uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII .....	114
6.5. Treća iteracija ispitivanja – ekstrudirani uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelom magnezija od 5 % .....	115
6.5.1 . Treća faza konsolidacije – vruće ekstrudiranje .....	115
6.5.2. Analiza mikrostrukture i mikroanaliza kemijskog sastava uzoraka Ti5MgIII.....	119
6.5.3. Statičko vlačno ispitivanje ekstrudiranih uzoraka.....	124
6.5.4. Ispitivanje dinamičkih mehaničkih svojstava Ti-Mg kompozita .....	127
7. ZAKLJUČAK .....	135

8. LITERATURA.....	138
ŽIVOTOPIS .....	154
BIOGRAPHY.....	155



## **PREDGOVOR**

Intenzivan razvoj novih vrsta biomaterijala odvija se već nekoliko stoljeća, a povijesni izvori govore o njihovim začecima čak iz vremena drevnog Egipta. Novim spoznajama na području mehanizama i procesa prisutnih u određenim tjelesnim sustavima generiraju se novi zahtjevi za materijalima koji će se ugrađivati u živi organizam, a time i potreba za razvojem novih materijala koji odgovaraju na sve novopostavljene zahtjeve. Iako se razvoj biomaterijala odvija već dulje vrijeme, mnogi pokazatelji upućuju na činjenicu da ogroman dio njihova razvoja tek slijedi.

Unatoč mnogim dostignućima na području biomedicinskih materijala mnogi izazovi su još uvijek prisutni. Ti se izazovi prvenstveno odnose na nemogućnost potpune simulacije živog biološkog tkiva i svih kompleksnih procesa koje ono podrazumijeva. Na području implantata namijenjenih ugradnji u koštano tkivo, poput ortopedskih ili zubnih implantata, dva su aspekta kompatibilnosti vrlo bitna te se odnose na mehaničku kompatibilnost i bioadhezijsko ponašanje materijala. Među trenutno dostupnim materijalima za ovu vrstu implantata, titan i njegove legure pokazali su se kao najbolji u vidu ispunjenja većina zahtjeva vezanih za biokompatibilnost. Ipak njihova visoka bioinertnost te modul elastičnosti znatno viši od onoga kosti predstavljaju prostor za njihovo daljnje unapređenje i razvoj. Visoki modul elastičnosti titanovih legura pokazao se potencijalno štetnim s obzirom da zbog puno veće krutosti u odnosu na kost može prilikom funkcijskog opterećenja dovesti do efekta prigušenja opterećenja koji pak može uzrokovati atrofiju koštanog tkiva na mjestu ugradnje implantata. Izrazita bioinertnost koja predstavlja pozitivno svojstvo u vidu netoksičnog i antikorozivnog ponašanja u organizmu, istovremeno predstavlja problem tijekom procesa oseointegracije tj. bioadhezije koštanog tkiva na površinu implantata.

Navedeni problemi predstavljaju ujedno i glavnu motivaciju za razvoj nove vrste titan-magnezij kompozita. Osim tendencija postizanju bolje biokompatibilnosti materijala, ovo istraživanje usmjereno je razvoju nove tehnologije proizvodnje kompozita na bazi titana kojom se osigurava jeftinija i jednostavnija proizvodnja materijala namijenjenog primjeni u biomedicini, točnije izradi endoprotetskih implantata uz postizanje zadovoljavajućih svojstava. Rezultati analize svojstava i strukture ove nove vrste kompozita te njihova korelacija s proizvodnim parametrima predstavljaju značajan znanstveni doprinos na području biomedicine.

## SAŽETAK

Titan i Ti-legure najzastupljeniji su materijali na tržištu implantata zbog njihovih superiornih mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i kemijske postojanosti. Posjeduju modul elastičnosti znatno veći od onoga kosti što može prilikom funkcijskog opterećenja dovesti do atrofije koštanog tkiva oko implantata. Uzrok tome je efekt prigušenja opterećenja koji stimulira prilagodbu kosti novoj raspodijeli opterećenja. Lijevanje titana je složen postupak te se mora odvijati u zaštitnoj atmosferi zbog visokog afiniteta titana prema kisiku na povišenoj temperaturi. U ovom radu razvijan je titan-magnezijev kompozit proizveden metalurgijom praha, čiji je sastav i strukturu nemoguće postići tradicionalnim metodama. Uslijed sadržaja magnezija, karakteristike kompozita obuhvaćaju manju gustoću, niži modul elastičnosti te potencijalno bolji oseointegracijski kapacitet. Karakterizacija svojstava provedena je prema zahtjevima za implantate. Malo je dostupnih informacija o sličnim istraživanjima, a koncept izrade implantata ovom metodom gotovo je nepoznat.

## **SUMMARY**

Titanium and its alloys are dominant materials on implant market due to superiority of their mechanical properties, biocompatibility and corrosion behavior. Their elastic modulus is significantly higher than of bone which may result in periimplant bone atrophy during functional loading. This is caused by stress-shielding effect which causes bone adaptation to new load distribution. Titanium casting is a complex process conducted in protective atmosphere, due to its high oxygen affinity at elevated temperatures. New titanium-magnesium composite produced by powder metallurgy methods with composition and structure different to traditional implant alloys, will be investigated. Due to magnesium content, properties of composite will include lower density and elastic modulus with better osseointegration potential. Material characterization will be conducted according to implant material standards. Information concerning similar studies is scarce, and concept of proposed implant material production almost unknown.

**KLJUČNE RIJEČI**

*implantat, prah, titan, magnezij, biomaterijal, kompozit*

**KEYWORDS**

*implant, powder, titanium, magnesium, biomaterial, composite*

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Opis oznake	Mjerna jedinica
$A$	istežljivost	%
$b$	Burgerov vektor	
$d$	promjer čestica/ojačala	$\mu\text{m}$
$d_0$	početni promjer epruvete	mm
$D_1$	tvrda čeljusna kost	
$D_2$	tip čeljusne kosti	
$D_3$	tip čeljusne kosti	
$D_4$	meka čeljusna kost	
$D_g$	promjer podzrna matrice	$\mu\text{m}$
$E$	modul elastičnosti	GPa
$\varepsilon$	istežanje	mm/mm
$E_c$	modul elastičnosti kompozita	GPa
$E_{\text{kor}}$	korozijski potencijal	V
$E_{\text{kor}(I=0)}$	potencijal otvorenog kruga	V
$E_m$	modul elastičnosti matrice	GPa
$E_o$	modul elastičnosti ojačala	GPa
$E_w$	ekvivalentna masa	g
$F$	sila	N
$F_{\text{max}}$	maksimalna sila savijanja	N

$F_{min}$	minimalna sila savijanja	N
$G$	modul smičnosti	GPa
HV	tvrdoća prema Vickers-u	
$j_{kor}$	gustoća korozijske struje	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$K$	konstanta	
$k_{Y1}$	konstanta	
$k_{Y2}$	konstanta	
$l$	aktivna duljina uzorka	mm
$L_0$	početna duljina epruvete	mm
$L_c$	konačna duljina epruvete	mm
$M$	moment savijanja	N/mm
$M_{max}$	maksimalni moment savijanja	Nmm
$M_{min}$	minimalni moment savijanja	Nmm
$\phi$	promjer uzorka	mm
$R_m$	vlačna čvrstoća	MPa
$R_{max}$	maksimalno odstupanje profila	$\mu\text{m}$
$R_{p,C}$	granica razvlačenja kompozita	MPa
$R_{p0,2}$	konvencionalna granica razvlačenja	MPa
$s$	standardna devijacija	
$S$	geometrijski faktor čestice	$\text{mm}^{-1}$
$S_0$	početni promjer epruvete	$\text{mm}^2$
$T$	temperatura	$^{\circ}\text{C}$

$v_{kor}$	brzina korozije	mm/god
$V_m$	volumni udio matrice	%
$V_o$	volumni udio ojačala	%
$w$	maseni udio komponente	%
$\bar{x}$	srednja vrijednost	

Grčka slova	Opis oznake	Mjerna jedinica
$\alpha$	faza titana s heksagonskom jediničnom rešetkom	
$\alpha'$	igličasti martenzit	
$\alpha.$	konstanta	
$\beta$	faza titana s kubičnom jediničnom rešetkom	
$\varepsilon$	istezanje	mm/mm
$\rho$	gustoća	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{dis}$	gustoća dislokacija	
$\sigma$	naprezanje	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_{KF}$	naprezanje nastalo kao rezultat mehaničkog očvrsnuća	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_{KG}$	naprezanje uslijed promjene veličine zrne	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_{\alpha}$	naprezanje uslijed induciranih dislokacija	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_{SKG}$	naprezanje uslijed promjene veličine podzrna	N/mm <sup>2</sup>
$\Phi$	toplinski tok	W/g

$\varphi$	volumni udio komponente	%
$\omega$	precipitat dobiven rastopnim žarenjem Ti	

## Kratice

## Opis oznake

BCC	prostorno centrirana kubična (eng. <i>Body Centered Cubic</i> )
BSE	backscatter elektroni (eng. <i>Back-Scatter Electron</i> )
CIP	hladno izostatsko prešanje (eng. <i>Cold Isostatic Pressing</i> )
CP Ti	komercijalno čist titan (eng. <i>Commercially Pure Titanium</i> )
DMA	dinamička mehanička analiza
EDS	energijska disperzivna spektroskopija
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija
HCP	heksagonska gusta slagalina
HDH	hidrid-dehidrid postupak (eng. <i>Hydrid-DeHydrid</i> )
HIP	vruće izostatsko prešanje (eng. <i>Hot Isostatic Pressing</i> )
MMC	kompozit s metalnom matricom (eng. <i>Metal Matrix Composite</i> )
PE	poli(etilen)
PM	metalurgija praha (eng. <i>Powder Metallurgy</i> )
PMMA	poli(metilmetakrilat)
PREP	metoda rotirajuće elektrode (eng. <i>Plasma Rotating Electrode Process</i> )
PTFE	poli(tetrafluoretilen)



SE	sekundarni elektroni
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
SSA	specifična površina (eng. <i>Specific Surface Area</i> )
Ti99.4 % < 150µm	prah titana čistoće 99,4 % promjera čestica 150 µm
Ti99.4 % < 31µm	prah titana čistoće 99,4 % promjera čestica 31 µm
TIMETAL	Ti15Mo3Nb3O legura
TMZF	TiMo6Zr2Fe legura
ZKE	zasićena Kalomel elektroda

## POPIS SLIKA

Slika 1. Pregled razvoja kompozita s metalnom matricom u kontekstu razvoja modernih materijala	6
Slika 2. Klasifikacija kompozita s metalnom matricom	6
Slika 3. Tri osnovna oblika ojačala kompozita s metalnom matricom	8
Slika 4. Utjecaj volumnog udjela ojačala na otpornost umoru materijala kompozita na bazi aluminijskog ojačanog SiC česticama [47]	15
Slika 5. Shematski prikaz faza PM proizvodnje	19
Slika 6. Osnovni oblici čestica praha i odgovarajući proizvodni postupci	22
Slika 7. Promjena gustoće tijekom konsolidacije: (1) početna gustoća praha, (2) porast gustoće praha uslijed pakiranja čestica praha, (3) gustoća nakon konsolidacije kao rezultat pakiranja i deformacije čestica praha	26
Slika 8. Shematski prikaz procesa vrućeg izostatskog prešanja	30
Slika 9. Različite procedure konsolidacije metalnih prahova ekstrudiranjem	31
Slika 10. Pregled zahtjeva za svojstva biomaterijala	33
Slika 11. Sastavni dijelovi kosti	37
Slika 12. Formiranje veze implantat/koštano tkivo	38
Slika 13. Vrijednosti modula elastičnosti različitih biomaterijala i kosti	40
Slika 14. Tijek promjena uzrokovanih pojavom efekta prigušenja opterećenja na koštanom tkivu nakon ugradnje implantata: značajno smanjenje gustoće i debljine kosti na području uz implantat vidljivo u razdoblju od 1 godine	41
Slika 15. Kristalne strukture čistog titana	45
Slika 16. Dijagrami stanja za binarne Ti-legure s obzirom na vrste stabilizatora	47
Slika 17. Usporedba dinamičke izdržljivosti raznih metalnih biomaterijala	49
Slika 18. Prikaz ovisnosti debljine oksidnog sloja formiranog na površini titana o temperaturi okoline	50
Slika 19. Razni tipovi implantata na bazi titana	51
Slika 20. Ovisnost tlačne čvrstoće i modula elastičnosti o veličini pora čistog titana sa udjelom poroziteta od 65 %	57
Slika 21. Utjecajni faktori na brzinu biodegradacije implantata na bazi magnezija	63
Slika 22. Površina poliranog Mg uzroka, SEM	65
Slika 23. Dijagram naprezanje/istezanje dobiven za uzorke HDH Ti99,4 % < 150 $\mu\text{m}$ i HDH Ti99,4 % < 31 $\mu\text{m}$	71
Slika 24. Dijagram ovisnosti modula elastičnosti Ti-Mg kompozita o volumnom udjelu magnezija	74
Slika 25. Planirane faze proizvodnje Ti-Mg kompozita	75
Slika 26. Dijagram dobiven DSC-TGA analizom	76
Slika 27. Postupak miješanja prahova u planetarnoj miješalici	77
Slika 28. Prijenos smjese titanovog i magnezijevog praha u poliuretansku kapsulu	78
	X

Slika 29. Evakuacija zraka iz poliuretanske kapsule u vakuumskoj komori	78
Slika 30. Sklop za hladno izostatsko prešanje (preša i kalup)	79
Slika 31. Izgled sirovca dobivenog hladnim izostatskim prešanjem	80
Slika 32. Vruće vakuumsko prešanje uzorka: a) kalup u kojem je provedeno o prešanje, b) izgled uzorka nakon vađenja iz kalupa	81
Slika 33. Izgled uzorka Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg nakon konsolidacije	82
Slika 34. Parametri metalografske pripreme uzoraka	83
Slika 35. Analiza uzoraka vode na atomskom apsorpcijskom spektrometru Shimadzu AA – 6800	84
Slika 36. Tijek promjene mase izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka tijekom izlaganja destiliranoj vodi u razdoblju od 49 dana	85
Slika 37. Prikaz kumulativne promjene mase izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka tijekom izlaganja destiliranoj vodi u razdoblju od 49 dana	86
Slika 38. Mikrostruktura uzorka Ti10Mg – početno stanje	87
Slika 39. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg – početno stanje	88
Slika 40. Mikrostruktura uzorka Ti30Mg – početno stanje	88
Slika 41. Mikrostruktura uzorka Ti10Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor	89
Slika 42. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor	89
Slika 43. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor	90
Slika 44. Površina uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja	91
Slika 45. Detalj površine uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje	91
Slika 46. Površina uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja	92
Slika 47. Detalj površine uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje	92
Slika 48. Površina uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja	93
Slika 49. Detalj površina uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja	93
Slika 50. Detalj – razoren vrh uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja	94
Slika 51. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja	94
Slika 52. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje	95
Slika 53. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja	95
Slika 54. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje	96
Slika 55. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja	96
Slika 56. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje	97
Slika 57. Uzorci Ti10MgII i Ti5MgII nakon konsolidacije	100
Slika 58. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII u poliranom stanju	101
Slika 59. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII u poliranom stanju, veće povećanje	102
Slika 60. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII, nagrižen u octenoj kiselini	102
Slika 61. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII u poliranom stanju	103
Slika 62. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII u poliranom stanju, veće povećanje	103
Slika 63. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII, nagrizanje u octenoj kiselini	104

Slika 64. Uređaj za elektrokemijsko ispitivanje Potentiostat/Galvanostat, Model 273 EG&E	106
Slika 65. Elektrokemijska ćelija	107
Slika 66. Elektrokorozijski potencijal uzoraka u ovisnosti o vremenu	108
Slika 67. Tafelove krivulje dobivene elektrokemijskim DC ispitivanjem	108
Slika 68. Mott Schottky analiza pasivnih slojeva	109
Slika 69. Zwick Roell kidalica, model 1474	112
Slika 70. Dijagram naprezanje/istezanje za uzorke Ti5MgII i Ti10MgII	113
Slika 71. Izgled strojno obrađenog sirovaca prije vrućeg ekstrudiranja	115
Slika 72. Preša i kalup za vruće ekstrudiranje uzoraka	116
Slika 73. Dijagram sila/posmak za postupak ekstruzije – označena područja: 1- ekstrudiranje dna kapsule, 2- ekstrudiranje glavnine materijala, 3- vršni pritisak	117
Slika 74. Profil dobiven tijekom vruće ekstruzije kompozitnog uzorka s 5 % Mg	117
Slika 75. Strojno obrađeni uzorci nakon ekstrudiranja	118
Slika 76. Pregled faza i parametara izrade uzoraka u trećoj iteraciji ispitivanja	118
Slika 77. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u poprečnom presjeku	119
Slika 78. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u uzdužnom presjeku	120
Slika 79. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u uzdužnom presjeku, veće povećanje	120
Slika 80. Inteziteti pojedinih elemenata dobivenih linijskom analizom	122
Slika 81. Mapiranje odabranog područja Ti5MgIII uzorka	123
Slika 82. Dijagram naprezanje – istezanje za uzroke Ti5MgIII	125
Slika 83. Usporedba vlačne čvrstoće i konvencionalne granice razvlačenja kompozita Ti+ 5% Mg i Ti razreda 4	126
Slika 84. Usporedba modula elastičnosti kompozita Ti + 5% Mg i Ti razreda 4	127
Slika 85. Uzorci pripremljeni za dinamičko ispitivanje	128
Slika 86. Shematski prikaz dinamičkog ispitivanja uzoraka	129
Slika 87. Priprema uzoraka za dinamičko ispitivanje: a) zalijevanje u PMMA masu, b) izgled gotovog uzorka	130
Slika 88. Servo-hidraulička umaralica Walter+bai AG, LFV 50 –HH	130
Slika 89. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzorka Ti5Mg-1	132
Slika 90. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzorka Ti5Mg-2	132
Slika 91. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzorka Ti5Mg-3	133

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Najčešći materijali komponenti MMC-a	9
Tablica 2. Broj biomedicinskih uređaja ugrađenih 2000. godine u svijetu	32
Tablica 3. Pregled mehaničkih svojstava najčešće korištenih tipova titana i Ti-legura	48
Tablica 4. Karakteristike prahova prije konsolidacije	69
Tablica 5. Mehanička svojstva konsolidiranih uzoraka titana	70
Tablica 6. Konačni odabir prahova za proizvodnju uzoraka	72
Tablica 7. Pregled sastava uzoraka prve iteracije ispitivanja izražen preko masenih i volumnih udjela komponenti	73
Tablica 8. Dimenzije uzoraka za ispitivanje biorazgradnje	84
Tablica 9. Masa izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzoraka tijekom razdoblja od 49 dana	85
Tablica 10. Kumulativno prikazani podaci o masi izlučenog magnezija svakog uzorka svedenih na jedinicu površine	86
Tablica 11. Srednja vrijednost tvrdoće uzoraka	90
Tablica 12. Srednja vrijednost mikrotvrdoće faza	90
Tablica 13. Pregled oznaka i sastava uzoraka u drugoj iteraciji ispitivanja	100
Tablica 14. Rezultati određivanja gustoće i poroznosti uzoraka u drugoj iteraciji	104
Tablica 15. Svojstava materijala na kojima su provedena elektrokemijska ispitivanja	105
Tablica 16. Elektrokorozijski parametri dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih krivulja	109
Tablica 17. Dobiveni moduli elastičnosti za uzorke Ti10MgII i Ti5MgII	114
Tablica 18. Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja uzorka Ti5MgIII	124
Tablica 19. Ukupni pomaci nakon $5 \times 10^6$ ciklusa	133

## 1. UVOD

Brz razvoj medicine u današnje vrijeme rezultirao je snažnom potrebom za paralelnim razvojem na području biomedicinskih materijala. Nove spoznaje o svim procesima prisutnima u živom organizmu zahtijevaju razvoj novih vrsta implantata, namijenjenih ugradnji u biološko tkivo, koji će istovremeno zadovoljiti više specifičnih zahtjeva. Potreba za razvojem implantata raste iz godine u godinu kako u medicini tako i u stomatologiji gdje se raznim materijalima pokušava nadomjestiti prirodna tkiva čija su građa i svojstva vrlo kompleksna. Titan i njegove legure trenutno su najzastupljenija skupina materijala na tržištu implantata s obzirom na povoljnu kombinaciju svojstava koja uključuju dobra mehanička svojstva, biokompatibilnost te kemijsku postojanost. Glavni nedostatak izrade implantata od titana i titanovih legura vezan je uz tehnologiju njegove proizvodnje. Lijevanje titana je kompleksan postupak ponajviše zbog visokog afiniteta prema kisiku zbog čega se lijevanje mora odvijati u zaštitnoj atmosferi što znatno komplicira i poskupljuje proces.

S vremenom su postignuta mnoga unapređenja vezana za oblikovanje i obradu titan implantata no još uvijek ostaje mnogo prostora za unapređenja, prvenstveno vezanih za tehnologiju proizvodnje uključujući završnu površinsku obradu te biološke odgovore na ugradnju. Tijekom početnih godina istraživanja implantata kao primarni kriteriji nametnula su se mehanička svojstva i biokompatibilnost. S vremenom ti kriteriji postaju sve složeniji te danas uključuju čitav niz parametara vezanih za interakciju s koštanim tkivom, prije svega poticanje njegova rasta i razvoja [1, 2]. Tijekom dosadašnjeg razvoja implantata komercijalni čisti titan i TiAl6V4 legura pokazali su se najboljim izborom materijala, što se tiče biokompatibilnosti, ponajviše zbog specifičnih površinskih karakteristika koje uključuju formiranje pasivnog oksidnog sloja koji predstavlja mehaničku barijeru za biorazgradnju, te izvrsna mehaničkih svojstava [3].

S obzirom da se radi o ugradnji stranog tijela u prirodno tkivo, uspješnost ugradnje implantata ovisi ponajviše o procesu koji slijedi nakon ugradnje, oseointegraciji, tijekom kojeg dolazi do srastanja implantata i kosti, formiranjem snažne veze na površini implantata [1].

Kako bi se osigurala što bolja oseointegracija implantati se danas površinski obrađuju u smjeru povećanja hrapavosti površine. Hrapavija površina koja se obično postiže mehaničkim, kemijskim i elektro-kemijskim postupcima te različitim prevlakama na površini

implantata, znatno povećava kontaktnu površinu koja olakšava opisano formiranje veze implantat/kost te na taj način pruža potporu i stabilnost nadogradnji.

Osim fizičkog povezivanja s kosti, bitna je i mehanička kompatibilnost materijala implantata i tkiva kosti.

Metalni implantati u pravilu imaju viši modul elastičnosti od onoga kosti, što uzrokuje pojavu pod nazivom efekt prigušenja opterećenja (*eng. stress shielding*). Koštano se tkivo pri regeneraciji i remodeliranju snažno oslanja na mehaničku stimulaciju koja se ugradnjom implantata mijenja. Ugrađeni metalni implantati apsorbiraju veći dio stimulirajućeg opterećenja što dovodi do neželjene promjene prijenosa mehaničkog opterećenja na kost nakon ugradnje implantata [4]. Kost reagira na navedenu promjenu mehaničkih uvjeta te joj se prilagođava, apozicijom nove kosti, ali nažalost ipak najčešće reduciranjem gustoće [5, 6].

Mnoge studije su utvrdile da je razlika modula elastičnosti implantata i kosti glavni mehanički uzrok promjena na kostima nakon ugradnje implantata [7,8,9]. Kako bi se minimizirao taj efekt nužno je dakle modul elastičnosti materijala implantata približiti onome kosti. Dosada se opisanom problemu pristupalo uglavnom legiranjem titana kako bi mu se reducirao modul elastičnosti, varijacijama dimenzija implantata te namjernom lokalizacijom poroziteta [10,11]. Modeli generirani tijekom sličnih istraživanja utvrdili su da se često na kraju treba postići kompromis s obzirom da su efekti promjena u smjeru reduciranja efekta prigušenja opterećenja obično rezultirali negativnim efektima po pitanju oseointegracije [12].

Današnja istraživanja na području materijala za implantate usmjerena su prvenstveno na modifikaciju svojstava površine onih materijala za koje se pokazalo da su dobre biokompatibilnosti, a u svrhu dobivanja novih površinskih svojstava koja unapređuju mehaniku spoja implantat/kost, ali i njihovu biointegraciju [13, 14].

Osim modifikacije površine tradicionalnih biomaterijala mnoga se istraživanja danas bave razvojem novih vrsta legura i kompozita koje bi osigurale do sada nepostojeće kombinacije mehaničkih, kemijskih i fizikalnih svojstava. [15, 16]. Različite metode metalurgije praha pritom se nameću kao relativno jednostavne metode proizvodnje novih vrsta materijala s obzirom da su ograničenja vezana uz miješanje različitih vrsta materijala puno manja u odnosu na tradicionalne ljevačke metode. Na taj način postiže se daleko širi raspon svojstava i mogućnost njihova usmjeravanja ka željenom području vrijednosti [17, 18].

## **1.1. Cilj i hipoteze istraživanja**

Cilj istraživanja u sklopu ovog doktorskog rada je razvoj novog metalnog titan-magnezij kompozita metodama metalurgije praha, s jedinstvenim svojstvima dizajniranim za primjenu u proizvodnji implantata.

Pretpostavljene hipoteze su:

1. Primjenom metalurgije praha moguće je proizvesti Ti-Mg kompozit kojega nije moguće proizvesti drugim, tradicionalnim tehnologijama.
2. Čestice magnezija u Ti-Mg kompozitu djelovat će na smanjenje modula elastičnosti kompozita u odnosu na postojeće legure titana. Očekuje se da će čestice magnezija pridonijeti bioaktivnosti konsolidiranog kompozita.
3. Laboratorijskim ispitivanjima i karakterizacijom materijala moguće je utvrditi promjene i povezanost strukture i svojstava titan-magnezij kompozita u ovisnosti o korištenim parametrima konsolidacije.

## **1.2. Metodologija i plan istraživanja**

U ovom doktorskog radu istražuju se metalni kompoziti na bazi titana, proizvedeni metalurgijom praha. Navedeno područje je relativno novo s malo dostupnih informacija, dok je koncept izrade implantata ovom metodom gotovo nepoznat. Istraživanje je usmjereno na mogućnost izrade kompozita s matricom titana ojačanog česticama komercijalno čistog magnezija za potencijalnu primjenu u izradi implantata. Uslijed sadržaja magnezija i njegovih svojstava, očekivane karakteristike novog kompozita obuhvaćaju manju gustoću i niži modul elastičnosti u odnosu na postojeće titanove legure. Istovremeno se od magnezija očekuje da kao komponenta novog kompozita osigura sasvim novi pristup oseointegracijskom mehanizmu tijekom kojeg djelomična resorpcija magnezija u tijelu doprinosi formiranju čvršće veze između kosti i implantata. Obzirom na potencijalna mjesta primjene, karakterizacija i ispitivanje konsolidiranog kompozita provedeno je prema zahtjevima za materijale implantata. Provedeno istraživanje se sastoji od pripreme, eksperimentalnog dijela s laboratorijskim ispitivanjima te analize i diskusije dobivenih rezultata. Uslijed kompleksnosti istraživanja kojim se povezuje tehnologiju proizvodnje kompozita s ispitivanjima i karakterizacijom dobivenih kompozita, sama priprema istraživanja obuhvaća



definiranje svih elemenata nužnih za uspješno provođenje eksperimenta. U teoretskom dijelu rada izložen je sažet pregled trenutnog stanja na području istraživanja biomaterijala te pregled postupaka metalurgije praha za proizvodnju kompozita s metalnom matricom te karakteristike ove skupine materijala. Također je dan pregled općih zahtjeva za svojstvima biomaterijala, njihova podjela te pregled svojstava titana i magnezija kao i njihova primjena u biomedicinske svrhe. U pripremi istraživanja definirane su karakteristike prahova od kojih je konsolidiran kompozit: sastav, oblik i dimenzije, dobavljači te omjeri konstituenata koji su korišteni za izradu uzoraka. Definirana su laboratorijska ispitivanja koja su provedena s ciljem karakterizacije konsolidiranog materijala. Nakon pripreme istraživanja pristupljeno je nabavci prahova te osiguranju kompletne infrastrukture za izradu kompozita. U eksperimentalnom djelu provedeno je miješanje i konsolidacija prahova titana i magnezija metodama metalurgije praha. Tijekom izrade uzoraka variran je udio magnezija u kompozitu kako bi se utvrdio utjecaj udjela magnezija na svojstva dobivenog materijala te pronašao njegov optimalni udio. Nakon konsolidacije dobiveni uzorci laboratorijski su ispitani. Naglasak u ovoj fazi istraživanja bio je na ispitivanjima onih svojstava koja su postavljena kao uvjet za primjenu materijala za izradu implantata. Ta ispitivanja uključuju određivanje statičkih mehaničkih svojstava, točnije modula elastičnosti, konvencionalne granice razvlačenja, vlačne čvrstoće i istežljivosti. Na uzorcima je provedeno i ispitivanje dinamičkih mehaničkih svojstava, konkretno ispitivanje dinamičke izdržljivosti prema normi za zubne implantate UNI EN ISO 14801. Paralelno s mehaničkim ispitivanjima provedena su i jednostavna biokorozijska ispitivanja dobivenih uzoraka s ciljem uvida u njihovo ponašanje u korozivnom mediju. Tijekom eksperimentalnog dijela istraživanja kontinuirano se provodila analiza dobivene strukture kompozitnog materijala koja uključuje analizu makro i mikrostrukture pomoću svjetlosnog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa te mikroanalizu kemijskog sastava pomoću EDS detektora. Dobiveni rezultati korišteni su za definiranje odnosa i povezanosti osnovnih strukturnih karakteristika sa svojstvima konsolidiranog materijala. Navedena ispitivanja provedena su u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu te laboratorijima Instituta za materijale i mehaniku, Slovačke akademije znanosti u Bratislavi. Na temelju dobivenih rezultata korigirani su tehnološki parametri izrade uzoraka u svrhu dobivanja kompozitnog proizvoda homogene strukture, maksimalne gustoće i minimalnog udjela strukturnih grešaka. Poseban naglasak u analizi rezultata stavljen je na utvrđivanje korelacije sastava i strukture konsolidiranog kompozita s dobivenim svojstvima ispitanih uzoraka.

## 2. PREGLED TRENUTNOG STANJA NA PODRUČJU ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Kompoziti s metalnom matricom

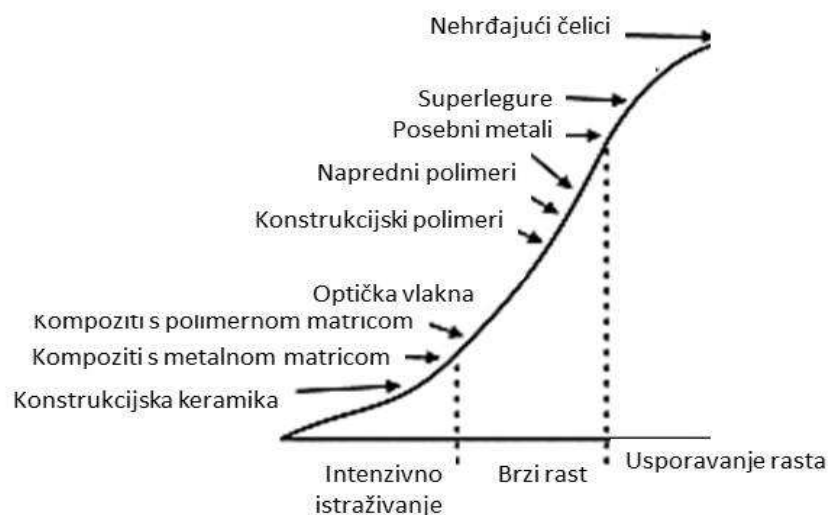
Kompoziti su heterogeni materijali koji se sastoje od više kemijski različitih materijala s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe uz istovremeno jasnu vidljivu granicu između njih. Kompozitni materijal najčešće se sastoji od kontinuirane faze, matrice unutar koje se nalazi neka vrsta ojačala. Funkcija matrice pritom obuhvaća povezivanje ojačala, prenošenje opterećenja na ojačalo te zaštitu ojačala od djelovanja okoline. Iz tog razloga na matrice se postavlja čitan niz zahtjeva poput: dobrog prijanjanja uz ojačalo, izostanka kemijske reakcije s ojačalom, otpornosti na koroziju te poboljšavanja žilavosti cjelokupne konstrukcije.

Kompoziti s metalnom matricom (*eng. metal matrix composites*), MMC pripadaju skupini novih materijala sa širokim područjem primjene. Kod metalnih kompozita matrica je metalna, a ojačavaju se česticama i/ili vlaknima različitih metalnih i nemetalnih materijala. Ojačalo se pritom odabire kako bi svojstvima poput visoke čvrstoće, krutosti ili nekih drugih specifičnih svojstava modificiralo tj. unaprijedilo svojstva matrice.

Posljednjih desetak godina mnoga su nova otkrića vezana uz proizvodnju i primjenu metalnih kompozita omogućila njihov širok ulazak u mnoge grane industrije poput automobilske, zrakoplovne, svemirske te biomedicinske. Inovativnost ove skupine materijala čini ih vrlo zanimljivima prvenstveno zbog jedinstvene mogućnosti da se svojstva materijala usko dizajniraju prema specifičnim zahtjevima određene vrste primjene. Povoljan omjer troškova proizvodnje i funkcionalnih svojstava ove vrste materijala daje dodatan poticaj njihovom istraživanju.

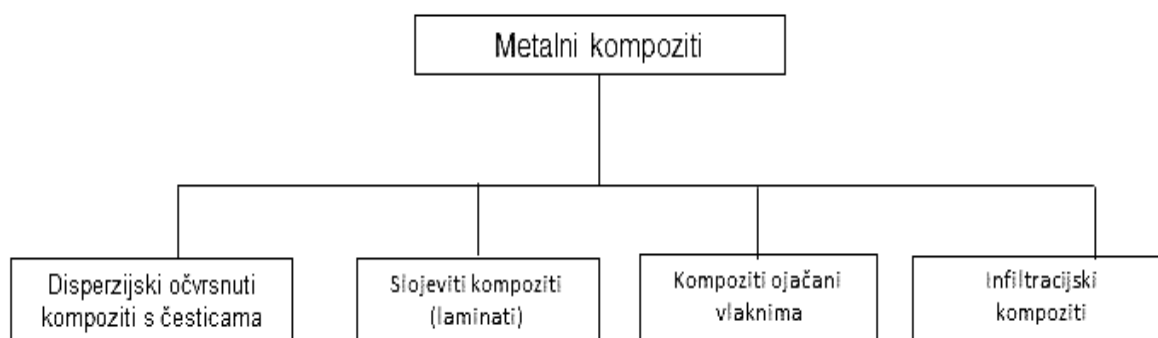
Pri dizajnu ovakvih kompozita razna ojačanja mogu imati različite funkcije ovisno o krajnjem rezultatu kojem se teži poput: porasta granice razvlačenja i vlačne čvrstoće uz zadržavanje određene žilavosti, bolje otpornosti puzanju, bolje dinamičke izdržljivosti, porasta otpornosti toplinskom šoku, bolje korozijske postojanosti, višeg modula elastičnosti i dr. Vrlo često se ovim materijalima uspijeva dobiti neka nova i povoljna svojstva uz zadržavanje postojećih [1]. Unatoč širokom spektru primjenjivosti ovih materijala i očitih prednosti, raznovrsnost materijala koji se uvode u jedan sustav zahtijeva razvoj novih tehnologija proizvodnje.

To je ujedno glavni izazov na području istraživanja MMC-a te se na tom području svakodnevno bilježe nove spoznaje o čemu svjedoči i dijagram intenziteta istraživanja za određene skupine materijala, slika 1.



Slika 1. Pregled razvoja kompozita s metalnom matricom u kontekstu razvoja modernih materijala [2]

Kompoziti s metalnom matricom mogu se klasificirati na razne načine no najčešće prema materijalu i obliku ojačala, slika 2.



Slika 2. Klasifikacija kompozita s metalnom matricom [3]

Kombinacije lakih metala kao materijala matrice i raznih tipova ojačala otvaraju široki spektar mogućnosti dizajniranja svojstava kompozita i poboljšanje postojećih te postizanje do sada nepostojećih kombinacija svojstava poput [2]:

- boljih mehaničkih svojstava: čvrstoće, modula elastičnosti kod lakih i obojenih metala uz dobru toplinsku i električnu vodljivost
- bolje otpornosti puzanju
- bolje otpornosti trošenju
- mogućnosti proizvodnje slojevitih kompozita za izradu elektroničkih komponenti
- povećanja duktilnosti supervodiča.

S obzirom da se radi o relativno novoj skupini materijala, tehnologije i postupci proizvodnje MMC-a još uvijek nisu dovoljno istraženi i predstavljaju aspekt kojim se bavi većina istraživanja na području tih materijala.

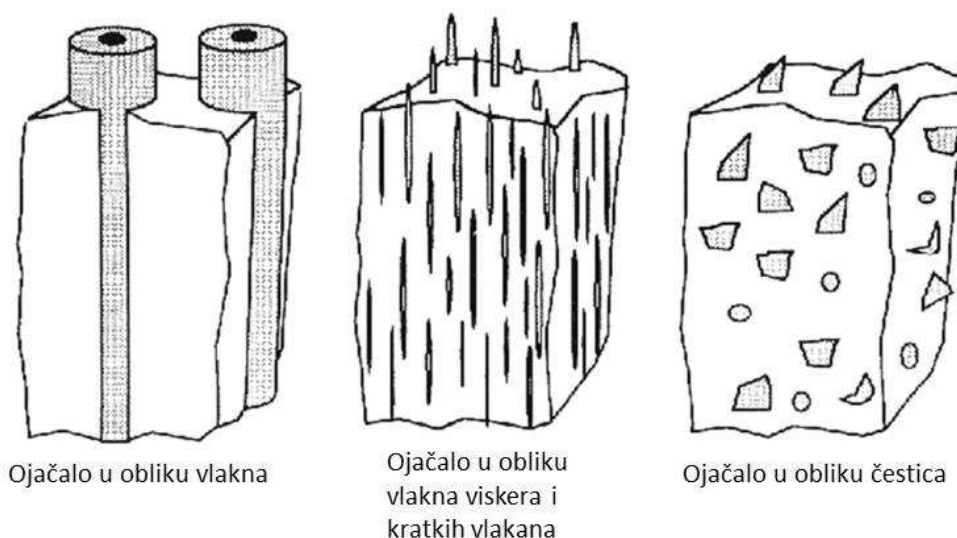
### **2.1.1. Komponente kompozita s metalnom matricom**

Svojstva kompozita s metalnom matricom direktan su rezultat njihove strukture i sastava definiranih tijekom proizvodnje. Elementi mikrostrukture matrice su veličina zrna, tekstura te strukturne greške poput poroziteta ili defekata kristalne rešetke. Ojačalo je moguće opisati kroz volumni udio, vrstu materijala, veličinu, raspodjelu i orijentaciju [2].

Procjena svojstava konačnog kompozita moguća je jedino uvidom u nabrojane karakteristike materijala matrice i ojačala, ali je i ograničena pretpostavkama poput idealne raspodjele ojačanja te formiranja idealnih veza matrice i ojačala. U stvarnosti se često odvija čitav niz kompleksnih interakcija između matrice i ojačala zbog čega dostupni modeli za opis sličnih sustava mogu poslužiti samo u svrhu grube procijene konačnih svojstava [19].

Prilikom odabira ojačala za određeni metalni kompozit neki od najčešćih zahtjeva su: niska gustoća, kemijska kompatibilnost, toplinska stabilnost, tehnološkičnost, ekonomičnost, mehanička svojstva u skladu s onim traženim za kompozit te sličan koeficijent toplinske rastezljivosti onom matrice kako bi se osiguralo očuvanje međusobne jake mehaničke veze [20]. Vrlo bitan parametar pri odabiru vrste ojačala je i tehnologija proizvodnje finalnog

kompozita koja će biti jedan od ključnih faktora za odabir određene vrste materijala ili oblika ojačala. Osnovni oblici ojačala korištenih pri izradi MMC-a prikazani su na Slika 3.



Slika 3. Tri osnovna oblika ojačala kompozita s metalnom matricom [20]

Dosadašnja istraživanja pokazala su da metalni kompoziti s ojačalom u obliku čestica i viskera posjeduju najveći potencijal za proizvodnju relativno jeftinih, kompaktnih proizvoda superiornih svojstava u odnosu na tradicionalne metale. Pritom su za izradu ojačala dvije skupine materijala dominantne: keramika i metali.

Keramički materijali poput oksida, nitrida i karbida su najčešće materijali ojačala s obzirom da posjeduju povoljne kombinacije svojstava poput specifične čvrstoće i krutosti, visoke tvrdoće, kako pri sobnoj tako i pri povišenim temperaturama [21]. Najzastupljeniji keramički materijali u dosadašnjim istraživanjima MMC-a su aluminij oksidna i silicij karbidna keramika prvenstveno zbog vrlo dobre kompatibilnosti s najčešćim materijalima matrice, aluminijem i titanom [22-24]. Volumni udjeli ojačala pritom se kreću u rasponu od 10 % do 60 %. Tablica 1. prikazuje popis najčešćih materijala ojačala i matrica MMC-a.

**Tablica 1.** Najčešći materijali komponenti MMC-a [24]

MATRICA	Oblik i materijal ojačala
ALUMINIJ	<ul style="list-style-type: none"><li>• kontinuirana vlakna: B, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grafit</li><li>• kratka vlakna: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub></li><li>• viskeri; SiC</li><li>• čestice : SiC, B<sub>4</sub>C</li></ul>
MAGNEZIJ	<ul style="list-style-type: none"><li>• kontinuirana vlakna: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grafit</li><li>• viskeri: SiC</li><li>• čestice : SiC, B<sub>4</sub>C</li></ul>
TITAN	<ul style="list-style-type: none"><li>• kontinuirana vlakna: B, SiC</li><li>• čestice TiC</li></ul>

U novije vrijeme počinju se istraživati kompoziti ojačani metalnim česticama i vlaknima prvenstveno zbog boljeg svojstva kvašenja, veće kompatibilnosti s materijalom matrice, a time i boljim svojstvima proizvedenog materijala. Glavne skupine metala koje su se pokazale dobrom za ovu vrstu primjene su legure aluminija, titana i nikla čija povoljna svojstva uključuju dobra mehanička svojstva, jednostavnu proizvodnju uz niske troškove te dobru kemijsku postojanost [25]. Za razliku od konvencionalnih metalnih materijala s prisutnim disperziranim tvrdim fazama poput precipitata ili karbida, kod kompozita se ta tvrda disperzirana faza nalazi u puno većem dimenzijama i većem volumnom udjelu. Glavna funkcija ojačala bez obzira na oblik i vrstu je preuzimanje naprezanja koja na njih prenosi matrica. Trodimenzionalna ojačanja poput čestica mogu osigurati izotropnost svojstava čije će vrijednosti biti u sprezi s veličinom čestica, njihovim međurazmakom i volumnim udjelom [26].

Pri dosadašnjem razvoju metalnih kompozita aluminij, titan i magnezij se najčešće koriste kao materijali matrice, dok se za primjenu pri povišenoj temperaturi najčešće koriste kobalt te kobalt-nikal legure. Aluminij i titan su ipak najzastupljeniji materijali matrice MMC-a. Oba navedena metala i njihove legure posjeduju vrlo dobra mehanička svojstva uz relativno nisku gustoću što ih čini posebno povoljnima u uvjetima gdje se nastoji smanjiti gustoću komponenti uz zadržavanje vrlo dobrih mehaničkih svojstava [27].

Aluminij i njegove legure korišteni su u najvećem broju istraživanja kao materijal matrice pri čemu se najčešće kao ojačalo koristilo čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Svojstva koja ga čine povoljnim za ovu primjenu uključuju visoku specifičnu čvrstoću, kemijsku postojanost, izvrsnu toplinsku i električnu vodljivost, obradljivost te relativno nisku cijenu sirovine [28-30]. Prvotni razvoj kompozita s aluminijskom matricom započeo je u zrakoplovnoj industriji. Pritom je ključna prednost aluminija njegovo talište, dovoljno visoko za primjenu pri temperaturama višima od sobne, a dovoljno nisko da omogući relativno jeftinu i jednostavnu proizvodnju kompozita [4].

Legure titana koje su se pokazale najefikasnijima kao materijal matrice su  $\alpha$  i  $\beta$  legure te metastabilne  $\beta$  legure. Ključne prednosti u odnosu na aluminij i njegove legure su puno viša specifična čvrstoća te njeno zadržavanje i na povišenim temperaturama. Iako superiorne u odnosu na aluminij, titanove legure se koriste samo u situacijama gdje je puno veća nabavna cijena sirovine opravdana visokim zahtjevima tijekom eksploatacije [27].

Magnezij je zbog niske gustoće također razmatran kao pogodan materijal matrice no njegov visoki afinitet prema kisiku čini ga neprikladnim za mnoga područja primjene.

Poznavanje eksploatacijskih uvjeta tijekom primjene kompozita presudno je pri odabiru materijala matrice. Odabir metala kao materijala matrice daje cjelokupnom kompozitu metalni karakter koji obuhvaća toplinsku i električnu vodljivost te prikladnost nekih konvencionalnih postupaka proizvodnje definiranih za metale.

### **2.1.2. Svojstva metalnih kompozita ojačanih česticama**

Zbog specifičnosti građe kompozita njihova svojstva rezultat su interakcije strukture i svojstava pojedinih komponenti. Općenito parametri o kojima ovise svojstva kompozita su [17]:

- svojstva matrice i ojačala
- veličina i raspodjela konstituenata
- volumni udio konstituenata
- oblik konstituenata
- priroda i jakost veze među konstituentima

#### ***2.1.2.1. Statička mehanička svojstva i mehanizmi očvrnuća česticama***

Kod kompozita ojačanog česticama razlikujemo dva tipa očvrnuća, izravno i neizravno. Izravno očvrnuće rezultat je više čvrstoće materijala ojačala u odnosu na materijal matrice dok je neizravno očvrnuće rezultat kompleksnih procesa na sučelju matrica/ojačalo.

Mikroplastičnost je pojava tipična za MMC-e, a odvija se uslijed koncentracije naprezanja pri oštrijim rubovima čestica ojačala [31, 32]. Naime pri djelovanju vlačnog naprezanja na matricu ona se počinje plastično lokalizirano deformirati na mjestima koncentriranog naprezanja. S porastom udjela ojačala i smanjenjem veličine čestica ojačala povećava se i udio područja u matrici s nehomogenom raspodjelom naprezanja. Zbog toga materijal matrice ulazi u plastično područje prije nego što bi to bio slučaj bez ojačala što kao rezultat ima pad granice razvlačenja cjelokupnog kompozita [33].

Veći udio manjih čestica tako osigurava maksimalni doprinos očvrnuću materijala matrice te se temelji na dva mehanizma: podupiranju mehaničkog očvrnuća te formiranju manjih granica zrna u kompozitu. Naime s povećanjem udjela ojačala veći dio opterećenja se prenosi s matrice na ojačalo što kao rezultat im jače mehaničko očvrnuće, a time i višu vlačnu čvrstoću [34].



Utjecaj čestica ojačala na čvrstoću cjelokupnog kompozita moguće je opisati slijedećim mikro-mehaničkim modelom [35] :

$$\Delta R_{p,c} = \Delta \sigma_{\alpha} \Delta \sigma_{KG} \Delta \sigma_{SK} G \Delta \sigma_{KF} \quad (1)$$

gdje je  $\Delta R_{p,c}$  promjena granice razvlačenja kompozita uslijed uvođenja čestica ojačala.

Utjecaj induciranih dislokacija  $\Delta \sigma_{\alpha}$  može se izraziti kao:

$$\Delta \sigma_{\alpha} = \alpha \cdot G \cdot b \cdot \rho_{dis}^{1/2} \quad (2)$$

$$\rho_{dis} = 12 \Delta T \left( \frac{\Delta C V_0}{b d} \right) \quad (3)$$

gdje je  $\rho_{dis}$  gustoća dislokacija,  $\Delta \sigma_{\alpha}$  doprinos uvođenju dislokacija granici razvlačenja,  $\alpha$  je konstanta (0,5-1),  $G$  je modul smičnosti,  $b$  je Burgerov vektor,  $\Delta T$  temperaturna razlika,  $\Delta C$  razlika koeficijenta toplinskog rastezanja između matrice i čestice ojačala,  $V_0$  volumni udio čestica te  $d$  veličina čestica.

Utjecaj veličine zrna materijala matrice na granicu razvlačenja prikazan je izrazom:

$$\Delta \sigma_{KG} = k_{Y1} D^{-1/2} \quad (4)$$

$$D = d \left( \frac{1-V_g}{V_g} \right)^{1/3} \quad (5)$$

gdje je  $\Delta \sigma_{KG}$  promjena granice razvlačenja uslijed promjena veličine zrna (tijekom termomehaničke obrade može doći do rekristalizacije),  $k_{Y1}$  je konstanta,  $D$  rezultirajuća veličina/promjer zrna.

Utjecaj veličine podzrna materijala matrice opisan je s jednadžbama:

$$\Delta \sigma_{SKG} = k_{Y2} D_g^{-1/2} \quad (6)$$

$$D_g = d \left( \frac{\pi d^2}{6V_p} \right)^{1/2} \quad (7)$$

gdje je  $\Delta\sigma_{SKG}$  promjena vlačne čvrstoće uslijed promjene veličine podzrna,  $k_{Y2}$  je konstanta, a  $D_g$  rezultirajuća veličina podzrna.

Komponenta promjene naprezanja uslijed mehaničkog očvrsnuća ovisnog o promjeru i udjelu čestica ojačala,  $\Delta\sigma_{KF}$  računa se prema izrazu:

$$\Delta\sigma_{KF} = KGV_o \left( \frac{2b}{d} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \quad (8)$$

gdje je  $K$  konstanta,  $G$  je modul smičnosti,  $\varepsilon$  istezanje.

Dva aspekta interakcije matrice i ojačala posebno utječu na svojstva kompozita: kemijska reaktivnost i jačina veze te ovise o kemijskom sastavu komponenti kompozita.

Kemijska reaktivnost matrice i ojačala definira se preko prijenosa mase na njihovom sučelju. Rezultat takvog prijenosa može biti nastanak novih faza ili promjena morfologije na području kontakta matrice i ojačala uslijed disocijacije i difuzije komponenti matrice i ojačala [36].

Na povezanost materijala matrice i ojačala snažno utječu [37]:

- termodinamički potencijal komponenti kompozita
- kemijski sastav matrice i ojačala
- tehnologija proizvodnje kompozita (temperatura, trajanje obrade)
- udio poroziteta - povećava ukupnu specifičnu površinu te na taj način podupire reaktivnost
- površinska čistoća sirovina
- površinska obrada ojačala

**Modul elastičnosti** kompozita jedan je od temeljnih ciljeva proizvodnje ultra lakih kompozita s metalnom matricom. Pri procjeni ukupnog modula elastičnosti koristi se nekoliko različitih modela ovisno o vrsti ojačala i naprezanju. Za procjenu konačnog modula elastičnosti kompozita ojačanog dugim vlaknima u slučaju kada je naprezanje paralelno s smjerom vlakana koristi se Voight-ov model [38]:

$$E_c = V_m \cdot E_m + V_o \cdot E_o \quad (9)$$

Za slućajeve kada se radi o slojevitim kompozitima te naprezanju koje djeluje okomito na smjer ojaćala koristi se Reuss-ov model [39]:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_o}{E_o} + \frac{V_m}{E_m} \quad (10)$$

gdje je  $V_o$  volumni udio ojaćala,  $V_m$  volumni udio matrice,  $E_c$  modul elastićnosti kompozita,  $E_m$  modul elastićnosti matrice,  $E_o$  modul elastićnosti ojaćala.

Tsai-Halpin-ov model opisuje doprinos ojaćala u obliku ćestica na modul elastićnosti kompozita. On u procjenu ukljućuje faktor oblika ojaćala kojeg definira kao funkciju geometrije ćestica, smjera naprezanja te orijentacije ojaćanja, a dan je izrazima [39]:

$$E_c = \frac{E_m(1 + 2SqV_o)}{1 - qV_o} \quad (11)$$

$$\Delta\sigma_{KF} = KGV_o \left( \frac{2b}{d} \right)^{1/2} \epsilon^{1/2} \quad (12)$$

gdje je  $S$  geometrijski faktor ćestice,  $S = 1/d$ .

Kompoziti s metalnom matricom ojaćanom keramićkim ćesticama poput onog s matricom aluminića ojaćanom SiC ćesticama mogu posjedovati modul elastićnosti od 50% do 100% veći od onoga aluminića tj. slićan modulu titana uz gustoću u odnosu na titan ćak 33 % manju. Upravo je to i osnovni razlog zašto se ova skupina materijala sve više nameće kao alternativa u proizvodnji dijelova male gustoće i visoke krutosti [40].

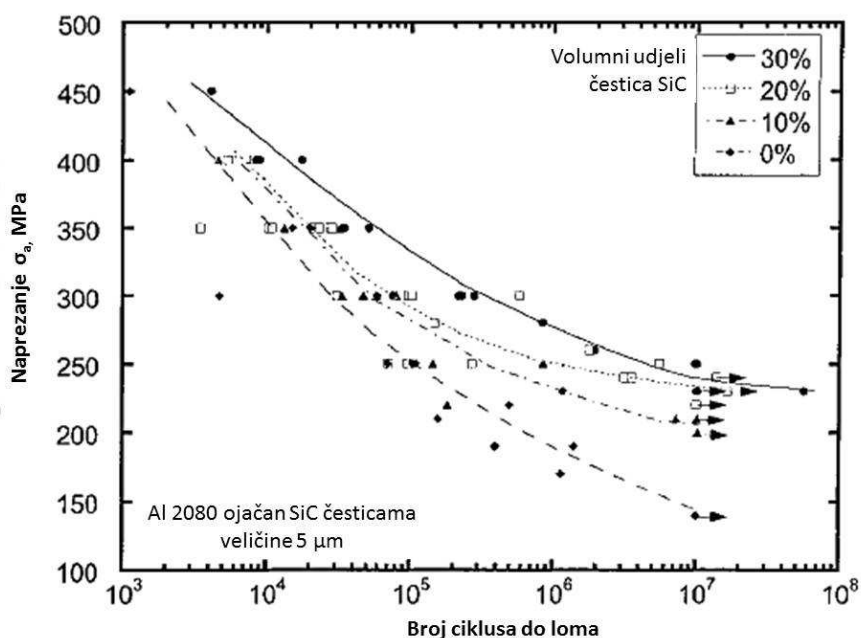
**Tvrdoća** je vrlo važno svojstvo za primjenu MMC-a, prvenstveno jer je nosioc otpornosti materijala trošenju. IstraŹivanja su pokazala da meću razlićitim tipovima ojaćala ono u obliku ćestica najviše doprinosi porastu tvrdoće kompozitnog materijala [41]. Osim bolje otpornosti trošenju udio ćestica više tvrdoće u odnosu na onu matrice doprinosi termodinamićkoj stabilnosti kompozita. Pritom je porast tvrdoće proporcionalan sa smanjenjem dimenzije ćestica te time povećanom specifićnom površinom. Meću materijalima ćestica kao najefikasniji za povišenje tvrdoće pokazali su se SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te TiC [17, 42].

### 2.1.2.2. Dinamička svojstva metalnih kompozita ojačanih česticama

Jedan od glavnih razloga razvoja kompozita s matricom lakih metala ojačanih česticama je mogućnost unapređenja njihove dinamičke izdržljivosti. Na otpornost umoru materijala najviše utječu volumni udio čestica ojačala, veličina čestica ojačala, mikrostruktura matrice te okolni uvjeti [43].

Istraživanja na ovom području ukazuju na pozitivan efekt raznih vrsta ojačala na ponašanje lakih metala u uvjetima dinamičkog naprezanja, slika 14, što je posebno bitno na područjima industrije za koja se ova skupina materijala i razvija, zrakoplovnu i automobilsku [44,45]. Na slici je vidljiva povećana otpornost umoru materijala pri konstantnoj veličini čestica ali s porastom njihovog udjela u kompozitu.

U kompozitnom materijalu većinu opterećenja preuzima ojačalo puno više krutosti od one matrice. Zbog toga pri određenom nametnutom naprezanju dolazi do puno manjeg istezanja kompozitnog materijala u odnosu na čisti metal matrice pa je i ukupno vrijeme bez pojave pukotine pri dinamičkom opterećenju duže. Ukoliko su čestice manjih dimenzija uz isti udio njihov međusobni razmak je u prosjeku manji pa je u materijalu prisutno više barijera za gibanje dislokacija [46].



Slika 4. Utjecaj volumnog udjela ojačala na otpornost umoru materijala kompozita na bazi aluminijske matrice ojačane SiC česticama [47]

Druga komponenta kompozita, matrica, svojom strukturom također utječe na dinamička svojstva. Pritom su dominantni faktori veličina, oblik i raspodjela precipitata, veličina zrna te prisutnost nekih uključaka i dispegiranih faza nastalih tijekom proizvodnje kompozita. Ono što je specifično za metalne kompozite u odnosu na konvencionalne metale je činjenica da visoka vlačna čvrstoća i granica razvlačenja ne podrazumijevaju nužno dobru dinamičku izdržljivost [48]. Tijekom dinamičkog opterećenja čitav niz različitih mikrostrukturnih mehanizama upravlja inicijacijom i širenjem pukotine uslijed dinamičkog opterećenja. Ti mehanizmi uključuju: pružanje otpora gibanju dislokacija i gomilanje precipitata i čestica ojačala. Greške u strukturi matrice poput intermetalnih uključaka te aglomeracija čestica također utječu na dinamička svojstva kompozitnih materijala proizvedenih metalurgijom praha [49]. Takvi defekti u materijalu predstavljaju koncentratore naprezanja te potiču nastanak pukotina obično na površini materijala. Proizvodnja kompozita ekstrudiranjem doprinosi ravnomjernoj raspodjeli sitnijih uključaka jer se tijekom ekstruzije uz pomoć čestica ojačala usitnjavaju uključci prisutni u materijalu.

### **2.1.3. Proizvodnja kompozita s metalnom matricom**

Zbog nepotpunog poznavanja povezanosti strukture i sastava sa svojstvima MMC-a, troškovi proizvodnje i oblikovanja često su viši nego kod konvencionalnih metala. Razvoj proizvodnih metoda općenito se usmjerava osiguravanju što čvršće veze između matrice i ojačala uz izbjegavanje mogućih negativnih pojava uslijed njihove interakcije.

Treba naglasiti da je težnja za dobivanjem proizvoda gotovog oblika pri proizvodnji metalnih kompozita opravdana. Razlog tome je složenost naknadne obrade metalnih kompozita s obzirom da je njihova tehnološkičnost relativno nepoznata i ovisna o komponentama od kojih su izrađeni.

Postoje brojne tehnologije i postupci proizvodnje kompozita s metalnom matricom. Pri odabiru najbolje od njih, u obzir treba uzeti krajnje željene karakteristike proizvedenog kompozitnog materijala poput vrste, količine i raspodjele ojačala, materijala matrice i konačne primjene kompozita. Iako se metodom proizvodnje ne može znatno utjecati na ukupnu količinu i sastav ojačala, izrazito se može utjecati na raspodjelu istog u kompozitu. Općenito se proizvodnju MMC-a može podijeliti u dva koraka, primarni i sekundarni [1].

Tijekom primarnog koraka proizvodnje kompoziti se sintetiziraju iz materijala matrice i ojačala uslijed kojeg dolazi do formiranja veza između tih komponenti. U sekundarnom koraku sadržani su svi postupci oblikovanja, završne obrade i spajanja potrebni za izradu konkretnih dijelova iz primarnog kompozitnog materijala. Ponekad materijali matrice i ojačala nisu kompatibilni u smislu međusobne adhezije, pa je nužno prilagođavanje njihovih površinskih svojstava.

Proizvodni postupci koji se koriste za proizvodnju kompozita s metalnom matricom su [3]:

- Postupci u tekućem stanju:
  - infiltracija ojačala putem tlačnog ili vakuumskog lijevanja
  - lijevanje miješanjem
  - lijevanje tiskanjem
  - reaktivna infiltracija
  - naštrcavanje
- Metalurgija praha:
  - prešanje i sinteriranje smjese praškastih materijala
  - ekstrudiranje smjese metalnih prahova
  - ekstrudiranje profila te naknadno naštrcavanje perkursorskog materijala
  - vruće ekstrudiranje smjese prahova ili vlakana
  - ekstrudiranje ili hladno izostatsko prešanje
- Spajanje ili zavarivanje poluproizvoda
- Završna obrada

Postupci metalurgije praha predstavljaju relativno novi koncept proizvodnje. Ti se postupci odvijaju pri nižim temperaturama pa su i mehanizmi povezivanja matrice i ojačala znatno drugačiji od onih prisutnih kod postupaka u tekućem stanju [17].

#### **2.1.4. Metalurgija praha**

Razvoj ove tehnologije za proizvodnju metalnih kompozita započeo je u sklopu zrakoplovne industrije. Tijekom postupka praškasti materijal matrice se konsolidira s određenim udjelom ojačala kontinuiranog ili nekontinuiranog tipa.

Na taj način moguće je dobiti proizvode velikih dimenzija kao što je slučaj s aluminijevim kompozitom ojačanim SiC koji su se posljednjih godina intenzivno istraživali u sklopu transportne industrije [18].

Metalurgija praha je metoda proizvodnje komponenti miješanjem elementarnih i/ili prethodno legiranih prahova, njihovom konsolidacijom u određenoj vrsti kalupa te sinteriranjem ili zagrijavanjem kojim se postiže dodatno povezivanje komponenti. Navedeni postupci mogu obuhvaćati i sekundarnu obradu u vidu hladnog ili vrućeg prešanja/ekstrudiranja kojom je moguće dodatno modificirati strukturu i svojstva materijala.

Metalurgija praha u današnje vrijeme doživljava brz razvoj prvenstveno zbog mogućnosti da zadovolji mnoge uvjete proizvodnje modernih materijala što ujedno predstavlja i ključne prednosti ove metode [50,51]:

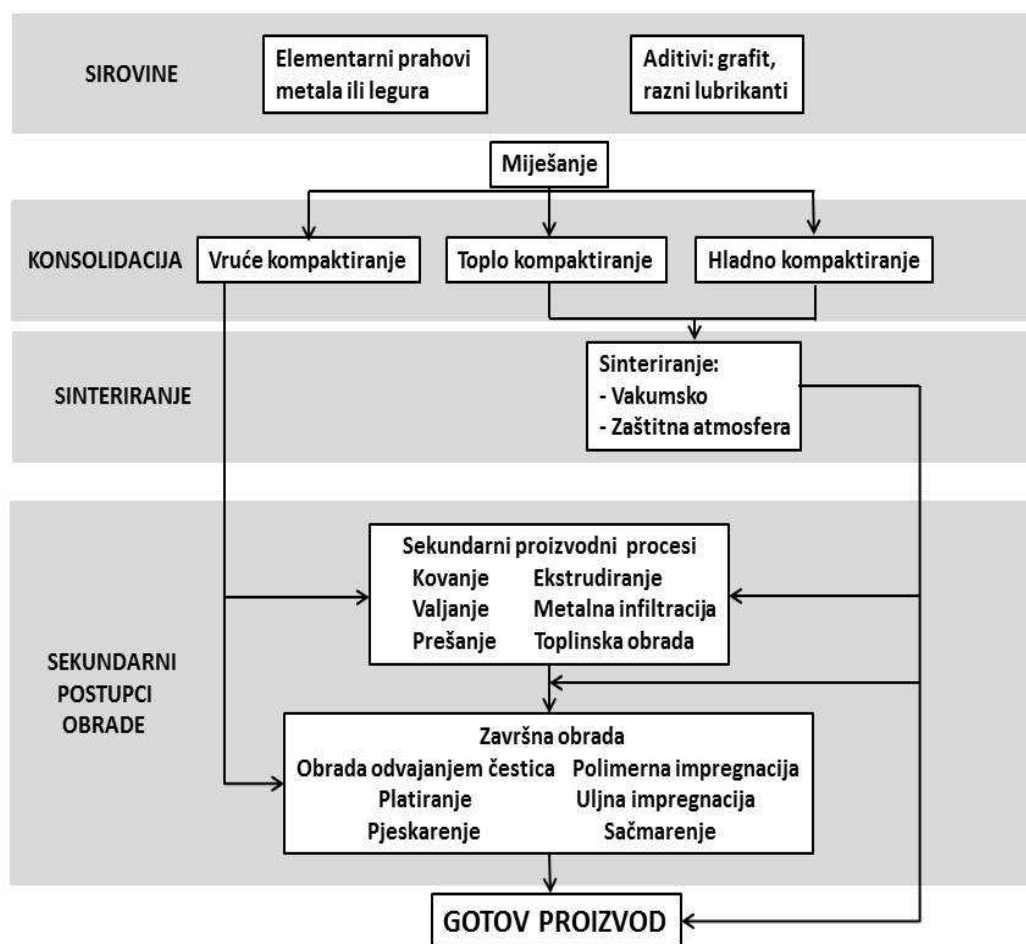
- mogućnost miješanja materijala koji nisu pokazali kompatibilnost pri miješanju tradicionalnim ljevačkim postupcima
- korištenje značajno većih udjela ojačanja u odnosu na one pri postupcima u tekućem stanju
- težnju minimalnom vremenu potrebnom za realizaciju proizvoda od ideje do izlaska na tržište
- obrada na konačan oblik (*eng. near net shape forming*), postizanju što preciznijih dimenzija i oblika
- smanjenje proizvodnih troškova
- mogućnost preciznog dizajniranja fizikalnih i mehaničkih svojstava utjecajem na parametre proizvodnje i polaznih materijala
- mogućnost dodatne modifikacije svojstava nekim od postupaka toplinsko-mehaničke obrade

Unatoč navedenim prednostima postoje i neki nepovoljni aspekti metode, a tiču se prije svega relativno visoke cijene praškastih sirovina te nedovoljne istraženosti mogućih postupaka njihove konsolidacije te utjecaja iste na strukturu i svojstva proizvedenog materijala [17].

Općenito se proizvodnju materijala metalurgijom praha može raščlaniti u četiri ključne faze:

- Proizvodnja prahova različitih materijala
- Miješanje praškastih materijala
- Konsolidacija/kompaktiranje
- Sinteriranje.

Konsolidacija materijala se češće odvija pri sobnoj temperaturi dok se sinteriranje uglavnom provodi pri povišenim temperaturama u zaštitnoj atmosferi. Nakon toga mogu uslijediti dodatni postupci kojima se ostvaruju posebna svojstva materijala, slika 5.



Slika 5. Shematski prikaz faza PM proizvodnje [52]



#### **2.1.4.1. *Proizvodnja metalnih prahova***

Tehnologija proizvodnje metalnih prahova objedinjava različite tipove postupaka kojima se mogu dobiti prahovi različitih svojstava i granulacije [53]:

- Atomizacija – plinska, vodena, centrifugalna, kemijska
- Kemijski postupci dekompozicije ili precipitacije

Tijekom postupka **plinske atomizacije** rastaljeni metal se atomizira zahvaljujući struji inertnog plina (obično dušika ili argona) koja izaziva vrtloženje na izlasku iz mlaznice razbija talinu u vrlo sitne kapljice koje se pri padu u spremniku hlade i padaju na dno u obliku čestica praha. Čestice metalnog praha dobivene ovim postupkom najčešće su sfernog oblika te iznimno visoke čistoće, a njihova veličina je limitirana promjerom sapnice [54, 55]. Sferni oblik čestica vrlo je pogodan pri daljnjim postupcima poput vrućeg izostatskog ekstrudiranja jer povoljno djeluje na gusto pakiranje materijala. Oblik dobivenih čestica ovisi o vremenu koje je bilo raspoloživo za djelovanje površinske napetosti na kapljicu rastaljenog metala prije skrućivanja u smislu da duže vrijeme pogoduje sfernom obliku čestica praha.

**Vodenom atomizacijom** se tanki mlaz rastaljenog metala razbija vrlo brzim atomiziranim vodenim mlazom uslijed čega se formiraju kapljice metala te ih se ohlađuje i skrućuje prije pada na dno spremnika. Naknadno se obično dodatno provodi sušenje praha. U odnosu na ostale vrste atomizacije ovom metodom se osigurava najbrže hlađenje kapljica rastaljenog metala s obzirom da je specifični toplinski kapacitet vode daleko viši od onog plina. Veličina čestica dobivenih ovom metodom manja je u odnosu na ostale metode atomizacije, a to doprinosi homogenosti mikrostrukture [56]. Većina atomiziranih prahova podvrgava se žarenju kako bi se reducirao sadržaj ugljika i oksida s obzirom da se nakon sušenja na površini može pojaviti oksidni sloj.

**Centrifugalna atomizacija** može se provesti na dva načina. Rastaljeni metal može padati na rotirajući disk ili se može primijeniti rotirajuća elektroda (eng. Plasma Rotating Electrode Process, PREP) koja rotira dok se rastaljuje u električnom luku titanove elektrode [57, 58]. Ova metoda je ujedno i vrlo česta metoda proizvodnje praha titana. Još jedna varijanta centrifugalnog postupka koristi rotirajuće posude zagrijane iznad tališta materijala od kojeg se proizvodi prah. Na njih se blizu centra rotacije dovodi rastaljeni materijal koji se uslijed

centrifugalne sile raspoređuje u tankom sloju po stjenkama posude i pri njenom obodu raspada u sitne kapljice.

**Kemijski postupci** proizvodnje metalnih prahova obuhvaćaju procese precipitacije, reduciranja oksida te postupke dekompozicije. Najzastupljeniji među njima je postupak karbonilne dekompozicije kojim se proizvode prahovi nikla i željeza sitne granulacije [59]. Tijekom navedenog procesa sirovi metal reagira s CO pod djelovanjem tlaka te se formira karbonil koji je na temperaturi reakcije u plinovitom stanju no on se pri porastu temperature i snižavanju tlaka taloži. Osim njega najzastupljeniji kemijski postupci iste namjene su: proizvodnja praha platine dekompozicijom platina amonijevog klorida, Sheritt-Gordon proces za proizvodnju praha nikla iz otopina niklovih soli te kemijska precipitacija metala iz raznih otopina. Međutim ova skupina postupaka relativno je slabo zastupljena u proizvodnji metalnih prahova [60].

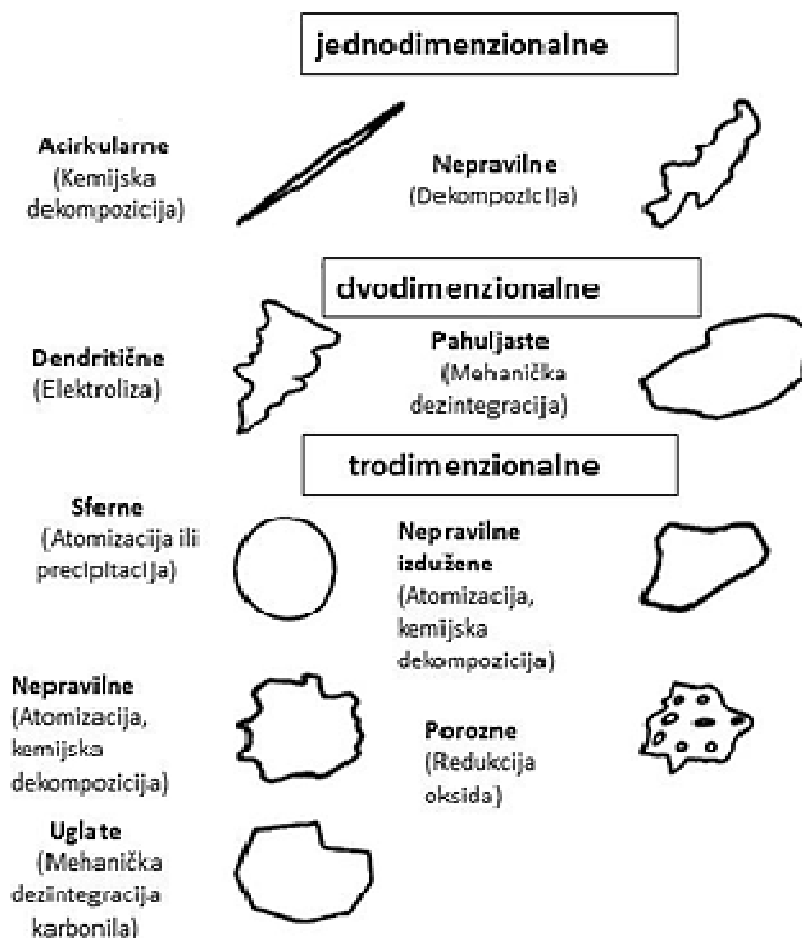
Za proizvodnju titanovog praha sitnije granulacije često se primjenjuje **hidrid-dehidrid** postupak. Tijekom postupka iskorištava se visoki afinitet titana prema vodik. Kao ulazna sirovina u proces ulaze veće čestice titana poput strugotine koje se obogaćuje vodikom što dovodi do vrlo krhkog stanja u kojem se melju i usitnjavaju u zaštitnoj atmosferi. Nakon usitnjavanja prah se dehidrogenizira kako bi se uklonio vodik. Rezultat ovakvog procesa je sitan prah s nepravilnim česticama promjera u rasponu od 50  $\mu\text{m}$  do 300  $\mu\text{m}$ , pogodan za različite metode metalurgije praha [60].

#### ***2.1.4.2. Svojstva materijala dobivenih metalurgijom praha***

Najčešći materijali inženjerskih prahova su prahovi metala i keramike. Svojstva prahova rezultat su postupka njihove proizvodnje, a predstavljaju vrlo bitan aspekt proizvodnje kompozita s obzirom da o njima ovisi čitav niz svojstava konačnog kompozitnog materijala. Svojstva prahova o kojima u najvećoj mjeri ovise svojstva konsolidiranog materijala su [61]:

- Oblik i građa čestica
- Specifična površina čestica
- Dimenzije čestica
- Kemijski sastav
- Tehnološka svojstva

**Oblik i građa čestica** od presudnog su značaja ne samo za svojstva konsolidiranog materijala već i za tehnologije proizvodnje kompozita. Nepravilan oblik čestica praha rezultira manjom gustoćom pakiranja u odnosu na sferne čestice. S druge strane pokazalo se da sferne čestice povećavaju krhkost konačnog materijala. [62]. Rezultat različitosti tehnologija proizvodnje prahova su različiti oblici čestica praha. Građa čestica se pritom odnosi na nesavršenosti čestica i unutarnji porozitet, slika 6.



Slika 6. Osnovni oblici čestica praha i odgovarajući proizvodni postupci [63]

**Specifična površina čestica** iznimno je važan parametar pri proizvodnji materijala iz praškastog tipa sirovina. Specifična površina (eng. *specific surface area*, SSA) definirana je kao omjer površine i mase čestica praha,  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Utjecaj ovog fizikalnog svojstva najizraženiji je tijekom postupka kompaktiranja i sinteriranja kada se upravo na toj ukupnoj površini

kontakta odvijaju kemijski i mehanički procesi spajanja čestica praha. Oblik i hrapavost čestica praha ključni su utjecajni parametri na specifičnu površinu praha [64]. Sferne čestice koje imaju puno manju specifičnu površinu pozitivno utječu na tečenje materijala koje je znatno bolje od tečenja čestica dendritičnog oblika. Hrapavost čestica uslijed povećanja međusobnog trenja čestica negativno utječu na tečenje.

**Dimenzija čestica** također utječe na tečenje materijala upravo zbog aspekta specifične površine [65]. Prahovi sa sitnijim česticama imaju puno veću ukupnu specifičnu površinu što kao rezultat ima veći broj kontaktnih točaka među česticama u kojima djeluje međusobno trenje. Mjerenje specifične površine prahova dugotrajan je postupak te ga se rijetko provodi tijekom industrijskih postupaka metalurgije praha [66].

**Kemijski sastav** prahova bitan je parametar pri interakcijama čestica praha, ali i ponašanju praha tijekom proizvodnje kompozitnog materijala. Najčešći sastavi materijala prahova su:

- elementarni – prah samo jednog elementa
- smjese – više raznovrsnih elementarnih prahova se miješa što daje mogućnost proizvodnje legura posebnog sastava kakav nije moguće dobiti klasičnim ljevačkim postupcima
- predlegirani prahovi – individualne čestice praha su prethodno legirane, npr. od nehrđajućeg čelika, legura bakra, aluminijskih, brzoreznih čelika.

**Tehnološka svojstva praha** direktno su vezana uz oblik i dimenzije čestica te obuhvaćaju [67, 68]:

- Sposobnost tečenja
- Sposobnost sabijanja
- Sposobnost sinteriranja.

**Svojstva tečenja** bitan su faktor prilikom odabira postupka konsolidacije materijala. Tečenje materijala direktno utječe na brzinu kojom se kalup puni materijalom prilikom postupaka konsolidacije i oblikovanja. Brže popunjavanje kalupa znači bržu proizvodnju. S druge strane ako je tečnost praha slaba, kalupne šupljine se ne popunjavaju u potpunosti što loše utječe na kvalitetu proizvoda nakon sinteriranja tijekom kojeg može doći do deformacije proizvoda

uslijed nejednolike gustoće materijala [68]. Sferne čestice praha imaju najbrži protok uslijed olakšanog klizanja čestice uz česticu zbog male količine dodirnih točaka s ostalim okruglim česticama. Suprotno tome kod dendritičnih čestica taj broj točaka je veći, a time je i kretanje čestica otežano uslijed jačeg trenja.

**Sposobnost sabijanja** odnosi se na mogućnost postizanja gustog pakiranja čestica praha te obuhvaća dva procesa: komprimiranje praha i kompaktiranje praha. Komprimiranje praha odnosi se na stlačivost praha tj. sposobnost praha da ga se zgusne uslijed djelovanja tlaka. Kompaktiranje pak podrazumijeva sposobnost praha da zadrži oblik nastao tijekom sabijanja u kalup sve do faze sinteriranja. Općenito bi se sklonost kompaktiranju moglo definirati kao minimalni pritisak potreban za proizvodnju sirovca postojanih dimenzija i oblika. Osim tlaka sposobnost sabijanja se može izraziti i preko gustoće sirovca nakon kompaktiranja.

Ključni utjecajni parametri o kojima ovisi uspješnosti kompaktiranja, posebice u hladnom stanju su:

- nepravilan oblik čestica – olakšava međusobno blokiranje/zaglavljivanje čestica te na taj način osiguravaju veću čvrstoću sirovca
- prividna gustoća – koja je rezultat dimenzija, oblika i gustoće čestica praha
- tečenje materijala – ovisi o obliku, dimenzijama te prividnoj gustoći čestica praha.

Dva su svojstva praha pritom od presudnog utjecaja: **prividna gustoća praha i plastičnost čestica praha**. Mogućnost kompaktiranja praha direktno ovisi o prividnoj gustoći [66, 67, 69]. Niža prividna gustoća ukazuje na veći udio nepravilnosti oblika čestica ili manje čestice zbog čega se čestice međusobno lakše zaglavljuju i sudaraju pa je i kompaktibilnost bolja. Plastičnost čestica s druge strane može također utjecati na sposobnost kompaktiranja. Ukoliko je plastičnost izraženija to kao posljedicu ima olakšano deformiranje čestica i popunjavanje udubljenja susjednih čestica zbog čega je opet osigurana bolja međusobna interakcija čestica.

Manja dimenzija čestica također povećava sposobnost kompaktiranja praha s obzirom da se korištenjem sitnijih čestica praha osigurava veći broj točaka kontakta na kojima dolazi do adhezije i hladnog navarivanja čestica. Iako u tom slučaju kompaktirani dio posjeduje veću gustoću to nije garancija postojanosti kompaktiranog oblika koji se može pri vađenju iz kalupa nekada i raspasti. Razlog tome je što je ponekad efekt površinskih karakteristika čestica jači od utjecaja njihove veličine na međusobno povezivanje. Čest primjer takvog

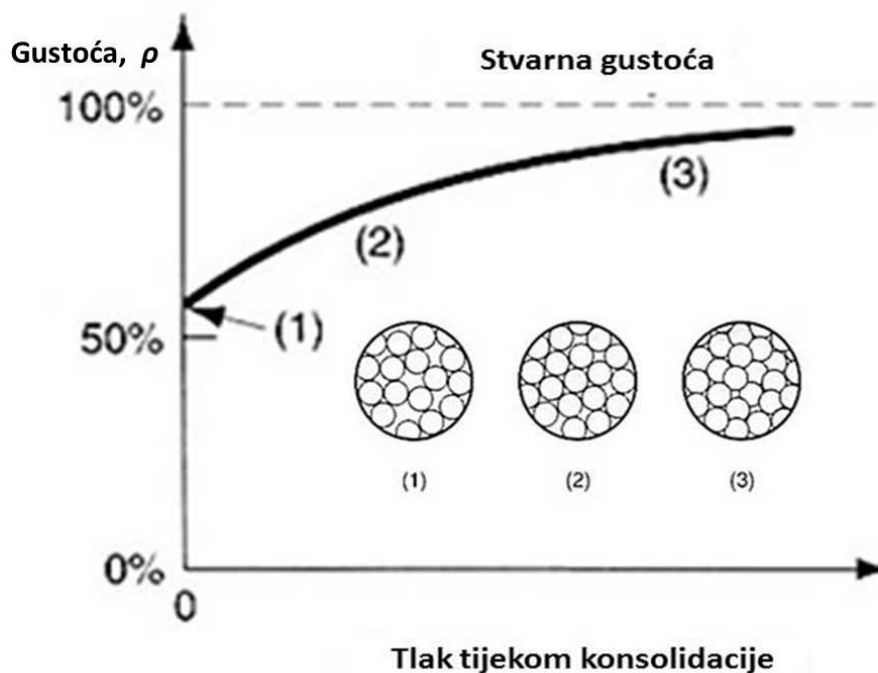
reduciranja je ono koje nastaje uslijed formiranja oksida na površini čestica koje je kod prahova nekih reaktivnih materijala gotovo neizbježna pojava. Sposobnost komprimiranja materijala opisuje se stupnjem kompresije, omjerom volumena rastresenog/slobodnog praha i volumena konsolidiranog dijela. Poznavanje ovog omjera prvenstveno je važno pri dizajniranju kalupa za konsolidaciju prahova [66].

**Sposobnost sinteriranja** predstavlja sposobnost ojačanja veze između čestica uslijed zagrijavanja tijekom kojeg dolazi do smanjenja poroznosti i porasta gustoće materijala. Navedena svojstva prahova direktno utječu na fizikalna svojstva konsolidiranog praškastog materijala poput gustoće materijala, gustoće pakiranja i poroznosti.

**Gustoća** kod praškastih materijala nije jednoznačno svojstvo već treba razlikovati:

- stvarnu/teoretsku gustoću – masa neto volumena čestica praha. Neto volumen je volumen nakon taljenja i skrućivanja praha u krutinu bez pora
- prividnu gustoću – masa bruto volumena nasutih čestica praha. Bruto volumen je veći od neto volumena zbog prisutnosti praznih prostora između čestica, te je prividna gustoća manja od stvarne gustoće
- gustoća sirovca – gustoća nakon kompaktiranja obično nije zadovoljavajuća pa je nužan dodatni korak termo-mehaničke obrade tijekom koje se postižu jače veze između čestica praha. Gustoća u tom međustanju se zove gustoća sirovca (*eng. green density*) te je puno veća od gustoće praha prije kompaktiranja no nije jednolika po volumenu i ovisi o pritisku pri kompaktiranju [67].

**Gustoća pakiranja** materijala prilikom postupaka konsolidacije pri određenom pritisku u kalupu u velikoj mjeri ovisi o raspodjeli veličine čestice gdje šira raspodjela veličine čestica osigurava lakše popunjavanje praznina prilikom pakiranja materijala. Pritom sitnije čestice popunjavaju praznine između velikih čestica u kontaktu. Na taj se način omogućava postizanje većih gustoće poluproizvoda prije sinteriranja ili konačnih proizvoda uslijed manjeg udjela pora. Ukoliko je pak preveliki udio sitnih čestica može doći do nepoželjnog smanjenja tečenja praha [70]. Slika 7. prikazuje tijek promjena gustoće praškastog materijala prilikom konsolidacije.



Slika 7. Promjena gustoće tijekom konsolidacije: (1) početna gustoća praha, (2) porast gustoće praha uslijed pakiranja čestica praha, (3) gustoća nakon konsolidacije kao rezultat pakiranja i deformacije čestica praha [69]

Bitna karakteristika prahova koju se može izraziti preko gustoća praha je faktor pakiranja a izražava se kao omjer volumne i stvarne gustoće te je uvijek manji od 1. Ukoliko prah posjeduje široku raspodjelu promjera čestica one se mogu međusobno puno gušće slagati te se time i faktor pakiranja povećava. Osim raspodjelom čestica veći faktor pakiranja može se ostvariti jačim tlakovima kompaktiranja koji omogućava gušće pakiranje materijala [68].

**Poroznost** je još jedan pojam blisko vezan uz gustoću prahova a kvantificira se kao omjer pora u ukupnom volumenu materijala. Udio pora je pritom često teško točno definirati u materijalu zbog nemogućnosti utvrđivanja prisutnosti pora unutar samih čestica praha. Poroznost materijala dobivenih metalurgijom praha ovisi ponajviše o početnoj veličini čestica prahova. Korištenjem manjih čestica osiguravaju se manje dimenzije pora no raste njihova količina u materijalu nakon konsolidacije. Rezultat konsolidacije prahova većih promjera čestica obično je manja količina pora, ali puno većih dimenzija.

#### **2.1.4.3. Kompaktiranje i konsolidacija prahova**

**Kompaktiranje** materijala je proces na kojeg utječu neke od karakteristika prahova: oblik i promjer čestica te plastičnost čestica koja upravlja tečenjem praha [66, 67].

Među navedenim parametrima prividna gustoća i plastičnost prahova najviše uvjetuju kvalitetno kompaktiranje [69]. Niža prividna gustoća ukazuje na veći udio nepravilnosti oblika čestica i/ili manje dimenzije čestice zbog čega se čestice međusobno lakše zaglavljaju i sudaraju pa je i kompaktiranje bolje. Ukoliko je plastičnost izraženija čestice se lakše deformiraju i popunjavaju udubljenja susjednih čestica te na taj način osiguravaju bolju međusobnu interakciju.

Manja dimenzija čestica također povećava sposobnost kompaktiranja praha s obzirom da sitniji prah sadržava veći broj točaka kontakta na kojima dolazi do adhezije i hladnog navarivanja čestica. Iako u tom slučaju kompaktirani dio poprima veću gustoću, ona i dalje nije garancija postojanosti kompaktiranog oblika. Ponekad ipak dolazi do raspadanja kompaktiranog dijela uslijed dominacije površinskih karakteristika čestica nad utjecajem njihovih dimenzija. To je često slučaj kod primjene prahova materijala koji posjeduju visoki afinitet prema kisiku uslijed kojeg dolazi do formiranja oksida na površini čestica. Takvi oksidi negativno utječu na metalurško povezivanje čestica tijekom kompaktiranja. Sposobnost komprimiranja materijala opisuje se stupnjem kompresije, omjerom volumena rastresenog/slobodnog praha i volumena konsolidiranog dijela. Poznavanje ovog omjera prvenstveno je važno pri dizajniranju kalupa za konsolidaciju prahova [66].

**Konsolidacija** prahova kompleksan je proces te se odvija u dvije faze: faza brzo rastućeg porasta gustoće te faza deformacije čestica. Tijekom brzog porasta gustoće odvija se tečenje i promjena rasporeda čestica što dovodi do gušćeg slaganja. U fazi deformacije čestica veći pritisak dovodi do elastične i plastične deformacije čestica. Tijekom povećanja pritiska gustoća praškastog materijala se povećava uz istovremeno reduciranje poroznosti. Približavanjem čestica praha nastaje sve više mjesta međusobnog kontakta te s vremenom dolazi do deformacijskog očvrnuća materijala. Pri nižim tlakovima prešanja dominira trenje među česticama dok pri srednjim tlakovima dolazi do elastične i plastične deformacije čestica praha koje uzrokuje međusobno mehaničko navarivanja čestica. Posljedica toga je porast gustoće sirovca. Kod duktilnih prahova s tlačenjem dolazi do povećanja kontaktnih točaka



između čestica dok kod čestica krhkog materijala dolazi do odlomljivanja čestica na mjestima visokog kontaktnog pritiska. Pri najvišim tlakovima sile kroz dio postaju izotropne te se konsolidacija odvija sve do trenutka kada više nema međusobno povezanih pora te se daljnja deformacija odvija isključivo u elastičnom području.

Odabir procesa konsolidacije jedan je od ključnih parametara metalurgije praha o kojem u velikoj mjeri ovise svojstva konačnog materijala. Tijekom procesa konsolidacije prethodno pripremljenu smjesu prahova se pod djelovanjem tlaka i/ili temperature formira u određeni oblik. Na taj način se proizvodi gotovi proizvod ili predoblik koji se može zatim podvrgnuti dodatnim postupcima u svrhu jačeg povezivanja komponenti [71].

ključni utjecajni parametri o kojima ovisi uspješnosti kompaktiranja, posebice u hladnom stanju su:

- nepravilan oblik čestica – olakšava međusobno blokiranje/zaglavljivanje čestica te na taj način osiguravaju veću čvrstoću sirovca
- prividna gustoća – koja je rezultat dimenzija, oblika i gustoće čestica praha
- tečenje materijala – ovisi o obliku, dimenzijama te prividnoj gustoći čestica praha.

Alati za konsolidaciju prahova moraju biti konstruirani na način da podnesu visoke tlakove i temperature te posjeduju visoku otpornost na trošenje. Mnogi se postupci koriste za konsolidaciju materijala no najčešći su pritom:

- hladno izostatsko prešanje (*eng. cold isostatic pressing, CIP*)
- vruće prešanje, vruće izostatsko prešanje (*eng. hot isostatic pressing, HIP*)
- ekstrudiranje.

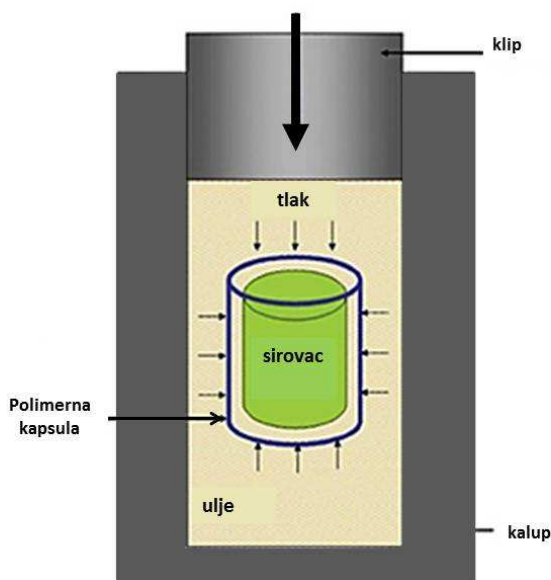
**Hladno izostatsko prešanje** obično se koristi kao metoda formiranja sirovca kojeg se zatim naknadno sinterira ili podvrgava nekom drugom tipu termo-mehaničke obrade. Smjesa praškastih materijala se stavlja u fleksibilan kalup te se podvrgava visokom tlaku plina ili tekućine. Tlakovi nužni za formiranje metalnog sirovca pri sobnoj temperaturi kreću se između 100000 kPa i 280000 kPa [71]. Konsolidacija prahova ovom metodom rezultira relativno slabom povezanošću komponenti no dovoljno dobrom da se osigura kapsuliranje potrebno u mnogim procesima [72]. Osim držanja materijala u jednoj cjelini eliminira

mogućnost kontaminacije obratka lubrikantima u kalupu. Unatoč slabim vezama među čestim mogućim je dobiti kompaktan dio bez upotrebe veziva [73].

**Vruće prešanje** se obično primjenjuje kada se želi konsolidirati materijal kojega inače nije lako naknadno sinterirati zbog slabe atomske pokretljivosti na temperaturi sinteriranja. Tijekom postupka su zapravo objedinjeni postupak konsolidacije i sinteriranja. Istovremeno djelovanje visokog tlaka i temperature omogućava dobivanje gustoća bliskih onima dobivenim postupkom lijevanja čak i kod materijala poput alatnih čelika, karbida i nitrida [74]. Pri ovom postupku karakteristike prahova poput veličine i oblika čestica, te raspodjele veličine čestica nemaju značajan utjecaj na kvalitetu konačnog materijala već ona ovisi o temperaturi, tlaku, trajanju procesa te okolnoj atmosferi. Tlak se na sirovac nameće iz jednog ili dva smjera duž jedne osi. Njegova ključna funkcija je uspostavljanje i zadržavanje kontakta između čestica praha. Toplina pritom osigurava dovoljnu pokretljivost atoma koja je preduvjet za dobivanje homogene strukture bez formacije aglomerata istovrsnih čestica [75]. Ukoliko se smjesu prahova drži dovoljno dugo na odgovarajućoj temperaturi i tlaku dolazi do plastične deformacije čestica praha i formiranja kompaktnog materijala.

**Vruće izostatsko prešanje** je postupak koji u jednom koraku objedinjuje konsolidaciju i sinteriranje prahova uz istovremeno djelovanje temperature i tlaka. Tijekom postupka praškasti materijal se stavlja u prethodno pripremljenu kapsulu ili kalup te se naknadno iz nje evakuira zrak i zatvara kako bi se spriječio naknadan ulazak plinova. Tako pripremljenu kapsulu stavlja se u spremnik pod tlakom. Unutar spremnika se putem grijaćih elemenata kapsulu zagrijava do određene temperature potrebne za konsolidaciju uz paralelni porast tlaka. Tijekom držanja smjese prahova na povišenoj temperaturi i tlaku osigurava se plastična deformacija i difuzija čestica prahova uslijed čega dolazi do njihovog povezivanja. Primjenom izostatskog tlaka osigurava se uniformna konsolidacija u svim smjerovima. Na taj način se iz praškastih materijala proizvodi u potpunosti kompaktan dio često boljih svojstava od lijevanih ili sinteriranih dijelova. S obzirom da se proces odvija pri povišenim temperaturama u odnosu na klasično prešanje, potrebni su niži tlakovi uz istovremeno osiguravanje minimalne poroznosti. Među glavnim prednostima ovog postupka ističu se: dimenzijska preciznost, manji utjecaj karakteristika polaznih prahova, veće rezultirajuće gustoće kompozita a time i bolja mehanička svojstva [76]. Kraći vijek trajanja kalupa i nužno naknadno skidanje kapsule predstavljaju glavne nedostatke postupka. Tlakovi potrebni za konsolidaciju metalnih prahova kreću se u rasponu od 50,7 MPa do 310 MPa, dok

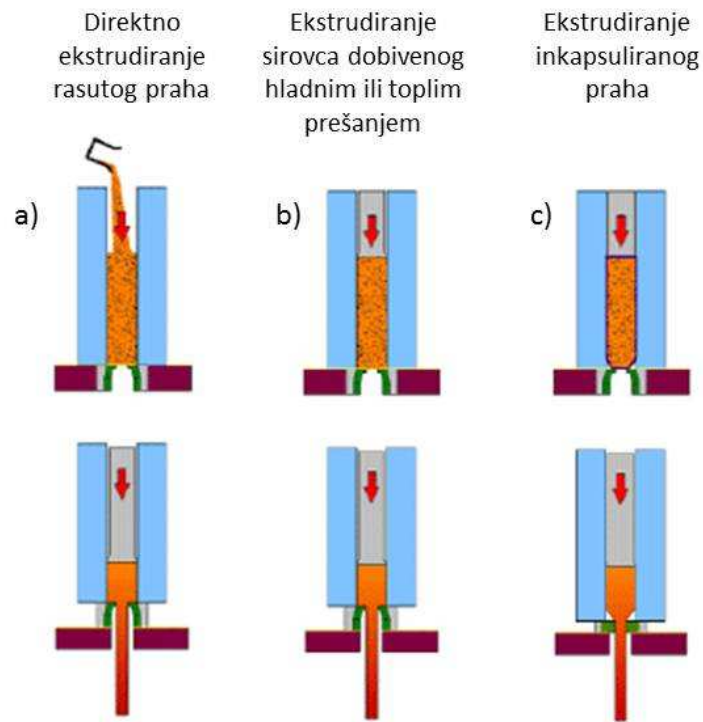
temperatura ovisi o vrsti materijala prahova [77]. Na slici 8. nalazi se shematski prikaz vrućeg izostatskog prešanja.



Slika 8. Shematski prikaz procesa vrućeg izostatskog prešanja [78]

Opisanom metodom najčešće se konsolidiraju metalni kompoziti s matricom nehrđajućih čelika, titana i nikla.

**Ekstrudiranje** je postupak tijekom kojeg se na smjesu praškastih materijala djeluje snažnim hidrostatskim silama te ga se protiskuje kroz određenu vrstu kalupa. Kao i kod prešanja i ekstrudiranje se može provoditi u toplom i hladnom stanju. U oba slučaja moguće je proizvesti materijal visoke gustoće i vrlo dobrih mehaničkih svojstava [79]. Ovakvu metodu konsolidacije moguće je provoditi na prethodno dobivenim sirovcima ili direktno u stanju rasutog praha. Kod vrućeg ekstrudiranja prah se najčešće kompaktira u praoblik nakon čega se ekstrudira pri povišenim temperaturama u zaštitnoj atmosferi. Istraživanja ove metode konsolidacije u početku su se uglavnom bavila ekstrudiranjem prahova aluminija i bakra te su utvrdila mogućnost izrade kompaktnih dijelova visoke gustoće. Svojstva tako konsolidiranih materijala ovise o početnim karakteristikama praha, ekstruzijskom omjeru, geometriji kalupa te ostalih parametara postupka [80, 81]. Najčešće se prahove prvo hladno izostatski preša te se dobivaju sirovci gustoće 70 % do 80 %, dovoljno kompaktni za daljnju ekstruziju. Drugi tip procedure koristi pri izradi sirovca kapsulu od bakra ili aluminija u kojoj se nalazi prah te ga se takvoga dalje ekstrudira, slika 9.



Slika 9. Različite procedure konsolidacije metalnih prahova ekstrudiranjem [82]

#### 2.1.4.4. Ekonomičnost metalurgije praha

Zbog relativno visokih cijena sirovina od kojih se obično izrađuju MMC kompoziti, među kojima su metali poput aluminija, titana i tehničke keramike, proizvodnja na konačan oblik i dimenzije predstavlja važan tehnološki zahtjev. Raznorodnost komponenti u kompozitu onemogućuje recikliranje otpada proizvodnje pa se teži njegovom maksimalnom reduciranju. Troškovi proizvodnje kompozita s metalnom matricom ovise o brojim parametrima među kojima su: kompleksnost oblika, vrsta materijala matrice i ojačala, volumni udio ojačanja, vrsta potrebnih primarnih i sekundarnih postupaka korištenih u proizvodnji, troškovi strojne obrade. Vrlo bitan parametar pri planiranju troškova i ekonomičnosti proizvodnje je veličina serije proizvodnje s obzirom da je za proizvodnju nekih vrsta kompozita potrebna relativno kompleksna i skupa oprema. Već sam odabir materijala matrice i ojačala ima ključnu ulogu u konačnoj cijeni proizvedenog kompozitnog materijala posebno iz razloga što su materijali ojačala obično puno skuplji u odnosu na klasične metalne materijale.

### 3. BIOMATERIJALI

Znanost o biomaterijalima svoj najveći razvoj doživljava u posljednjih 50 godina. Biomaterijali su skupina materijala prirodnog ili umjetnog porijekla koji tijekom svoje primjene strukturno i funkcionalno zamjenjuju biološka tkiva i njihove sustave. Znanost o biomaterijalima multidisciplinarna je prirode te obuhvaća područja medicine, biologije, kemije, fizike, inženjerstva tkiva, znanosti o materijalima, mikrobiologije i elektronike [83]. S obzirom da znanost o biomaterijalima podrazumijeva izradu i implementaciju dijelova u živi organizam ona obuhvaća i mnoge etičke te pravne aspekte primjene. Ono što je zajedničko svim vrstama primjene biomaterijala je interakcija s različitim biološkim sustavima u vidu neke vrste sklopa ili pojedinačnog implantata pa je vrlo važan parametar njihove funkcionalnosti biološki odgovor organizma [84]. Kao primarni zahtjev koji se na ove materijale nameće jest osigurati potpuno nadomještanje prirodne građe i funkcije određenih tkiva te unapređenje njihovih svojstava. Tijekom razvoja novog biomaterijala ključno je utvrditi sva željena svojstva novog materijala ali istovremeno imati uvid u poznata svojstva materijala koji se u tu svrhu primjenjuju. O tome koliko se unutar zadnjih 50 godina istraživanja biomaterijala njihova primjena proširila svjedoče podaci o godišnjem broju ugrađenih biomedicinskih uređaja. Procjenjuje da se godišnje ugrađuje 20 milijuna biomedicinskih dijelova i sklopova različitih oblika. Potreba za novim materijalima i konceptima u budućnosti može samo rasti prvenstveno uslijed daljnjeg razvoja medicine ali i produljenja životnog vijeka svjetske populacije. Podaci iz 2000. godine prikazani u tablici 2., daju pregled zastupljenosti pojedinih vrsta implantata. Danas su ti podaci drastično drugačiji za pojedine vrste s obzirom da su unutar zadnjih 15 godina uslijed brzog razvoja materijala i medicine mnoge od njih postale dostupne širokoj populaciji te se svakodnevno ugrađuju. Zubni implantati su primjer upravo takvog brzo razvijajućeg područja s eksponencijalnim rastom broja ugrađenih elemenata [85].

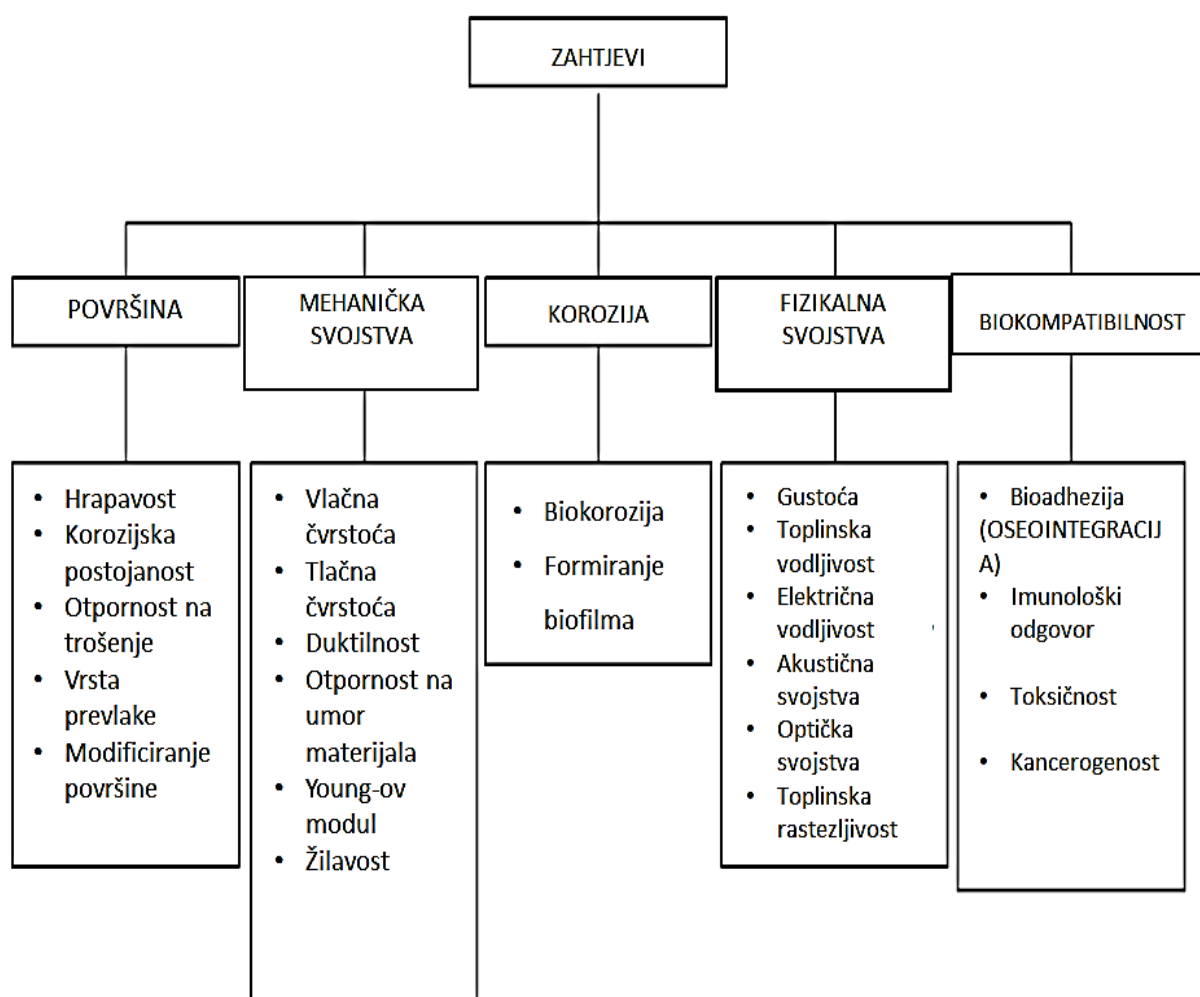
Tablica 2. Broj biomedicinskih uređaja ugrađenih 2000. godine u svijetu [86]

VRSTA IMPLANTATA	UGRAĐENIH KOMADA U SVIJETU
proteze kuka i koljena	75000000
srčani zalisci	200000
kardiovaskularni stentovi	>2000000
zubni implantati	500000
pacemakeri	200000
kardiovaskularne prenosnice	400000

Razvoj biomedicine općenito bio bi puno brži u praksi da nema ključne faze istraživanja svakog novog biomaterijala i proizvoda, a tiče se višegodišnjih iscrpnih kliničkih studija nužnih kako bi se utvrdila njihova apsolutna sigurnost i učinkovitost. Istraživanja na području biomaterijala često se baziraju na tzv. modelu konvergencije gdje je neizbježna suradnja stručnjaka iz različitih područja znanosti te dugi niz laboratorijskih i kliničkih ispitivanja a sve u svrhu konvergiranja optimalnom rješenju [87].

### 3.1. Ključni zahtjevi za biomaterijale

Ključni aspekt dosadašnjeg istraživanja biomaterijala tiče se njihove općenite kompatibilnosti sa živim tkivima pri čemu kompatibilnost obuhvaća razumijevanje svih interakcija između živog tkiva i sintetiziranog materijala. S obzirom da se biomaterijali ugrađuju u živi organizam njihova svojstva moraju zadovoljiti niz kompleksnih zahtjeva, slika 10.



Slika 10. Pregled zahtjeva za svojstva biomaterijala [88]

Iako je teško rangirati zahtjeve na biomaterijale prema važnosti, neki od njih su se tijekom razvoja biomaterijala ipak nametnuli kao prioritetni:

- biokompatibilnost
- mehanička svojstva.

### **3.1.1. Biokompatibilnost**

Biokompatibilnost podrazumijeva kompatibilnost materijala implantata s biološkim okolišem te isključuje njegovu toksičnost, ozljede tkiva, negativnu fiziološku reaktivnost i imunološku reakciju[89].

U početnoj fazi industrije implantata kao ključni zahtjev koji osigurava dobru kompatibilnost s okolnim tkivom odabrana je što manja kemijska reaktivnost, pa su se ugljični čelici skloni koroziji zamijenili nehrđajućim čelicima, kobalt-krom legurama, titanom i platinom [90].

Nakon eliminacije opasnosti od kemijske razgradnje novu listu prioriteta u vidu povećanja biokompatibilnosti činili su zahtjevi poput netoksičnosti, izbjegavanja imunološkog odgovora, izbjegavanja trombogenog efekta, nekancerogeno djelovanje, neiritabilnost i slično. Netoksičnost biomaterijala je vrlo bitan zahtjev za biomaterijale. Ključna zadaća pri istraživanju ovog svojstva biomaterijala je utvrditi u kojoj mjeri određeni materijal posjeduje potencijalno opasne tvari koje bi se mogle otpuštati u organizam. Ovaj se zahtjev obično formulira kao zabrana promjene mase implantata nakon ugradnje osim ako iznimno nije dizajniran na način da u organizam otpušta neke funkcionalne spojeve s unaprijed definiranim ciljem. U dosadašnjim istraživanjima najčešće se na biokompatibilnost nastojalo utjecati postizanjem određene biološke aktivnosti materijala [91-93].

S obzirom na kompleksnost navedenih zahtjeva kod analize biomaterijala nije dovoljno analizirati samo njegova izolirana svojstva već se trebaju uzeti u obzir svi parametri u sustavu implantat-tkivo poput vrste okolnog tkiva, karakteristika okoline (temperatura i pH), vrste mehaničkog opterećenja. Suvremena istraživanja pokazuju da se napredak na polju biokompatibilnosti može postići i upravo suprotnim pristupom koji uključuje reaktivnost na površini kontakta ugrađenog materijala i tkiva [94]. U najnovije vrijeme ide se i korak dalje pa se kao povoljnu pojavu pri ugradnji implantata spominje njihova djelomična unaprijed projektirana biorazgradnja. Biokompatibilnost materijala potrebno je analizirati na dvije

razine, na razini osnovnog materijala i na razini površine. Pritom se kao glavne karakteristike osnovnog materijala koje utječu na biokompatibilnost ističu:

- kemijski sastav
- mikrostruktura
- mehanička svojstva
- mikro i makroporoznost.

Glavne karakteristike površine koje utječu na biokompatibilnost implantata su:

- kemijski sastav
- pokretljivost molekula na površini
- topografija
- energija površine
- električna svojstva
- kemijska postojanost
- tribološka svojstva.

Daljnje razmatranje biokompatibilnosti temelji se na dva specifična procesa od ključne važnosti za uspješnost ugradnje implantata u koštano tkivo: ***oseointegraciji*** (tiče se kompatibilnosti površine implantata i tkiva u koje se ugrađuje) i ***efektu prigušenja opterećenja*** (mehaničke kompatibilnosti).

### **3.1.2. Oseointegracija**

Oseointegracija predstavlja izravno strukturno i funkcionalno povezivanje površine implantata i živog koštanog tkiva u koje je ugrađen. Pojava oseointegracije predstavlja ključan dio analize biokompatibilnosti implantata na području medicine i stomatologije [95].

Nakon ugradnje implantata u koštano tkivo dolazi do progresivnog obavijanja implantata koštanim tkivom te nakon nekoliko tjedana dubina urastanja tkiva u materijal može iznositi i 1.500  $\mu\text{m}$ . Tek nakon potpune homogenizacije koštanog tkiva na spoju sa implantatom, implantat može u potpunosti preuzeti puno opterećenje [96]. Površinske karakteristike materijala pokazale su se dominantnim parametrom pri odvijanju oseointegracije pri čemu veća hrapavost površine implantata pogoduje bržem urastanju tkiva i povezivanju s



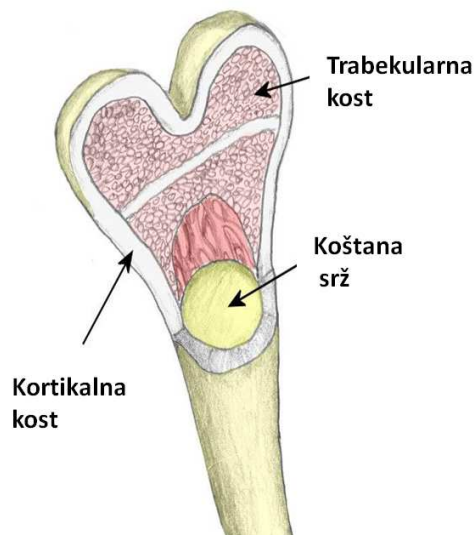
implantatom [97]. Mogućnost fizičkog direktnog povezivanja otkrivena je prvotno na implantatu od titana no pokazalo se da je slično povezivanje moguće i s drugim vrstama metalnih materijala poput nehrđajućeg čelika i cirkonij-oksidge keramike [98].

Istraživanja su pokazala da se oseointegracija kod titana ne odvija zbog pozitivnih reakcija s koštanim tkivom već upravo zbog izostanka negativne reaktivnosti [99] tj. njegove bioinertnosti. Studije na području oseointegracije implantata proteklih su godina bile uglavnom usmjerene na skraćivanje vremena potrebnog za formiranjem čvrste funkcionalne veze implantat-kost putem različitih metoda modifikacije površine implantata. Ukoliko se zacjeljivanje ne odvija u potpunosti a tkivo se pritom izloži opterećenju moguće je slabljenje veze implantata i tkiva. Među bitnim karakteristikama površine implantata pritom su najvažniji parametri hrapavosti te kemijski sastav [100].

Oseointegracijske procese koji se odvijaju nakon ugradnje implantata moguće je grupirati u tri skupine [101,102]:

1. Biotolerantni procesi – obuhvaćaju izostanak odbacivanja implantata iz tkiva te njegovo obavijanje vlaknastim vezivnim tkivom, osteogeneza na daljinu
2. Bioinertni procesi – odnose se na kontaktnu osteogenezu tijekom koje osteogene stanice migriraju direktno na površinu implantata te postupno formiraju koštano tkivo
3. Bioreaktivni procesi – implantat prihvaća formiranje koštanog tkiva na površini izmjenom iona uslijed koje dolazi do kemijskog povezivanja s kosti.

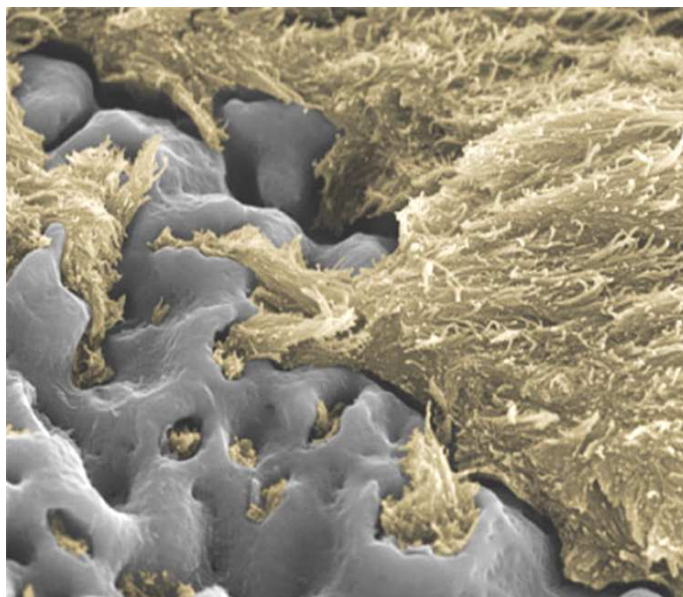
Karakteristike koštanog tkiva također su vrlo bitne za adekvatno odvijanje oseointegracije. Prema tome razlikuju se tri osnovna dijela kosti: kortikalna kost, trabekularna/spužvasta kost te koštana srž, slika 11. Što se tiče čeljusnih kostiju, razlikuju se četiri tipa prema omjeru kortikalne i spužvaste kosti: D1(tvrda, prevladava kortikalna kost), D2, D3 i D4 (mekana, prevladava spužvasta kost).



Slika 11. Sastavni dijelovi kosti [103]

Tijekom ugradnje implantata dolazi do značajnog oštećenja i djelomičnog odumiranja kortikalne kosti oko implantata. Naknadno zacjeljivanje dugotrajan je i složen proces tijekom kojeg se oseointegracija odvija uz istovremeno djelovanje dviju vrsta stanica, osteoklasta i osteoblasta. Osteoklasti razgrađuju oštećeno koštano tkivo što je nužno za remodeliranje kosti nakon ugradnje stranog tijela. Paralelno s osteoklastima, osteoblasti sudjeluju u izgradnji novog koštanog tkiva proizvodnjom mineralnih naslaga kalcija i fosfata. Na taj način formiraju se vrlo gusti mineralni slojevi na mjestu loma kosti [104].

Kontinuirano djelovanje osteoklasta i osteoblasta traje sve do potpunog zacjeljivanja kosti. Dok se zacjeljivanje kortikalne kosti odvija uslijed osteogeneze na daljinu, osteogeneza trabekularne/spužvaste kosti odvija se kontaktno. Osteoblasti se prihvaćaju na površinu implantata te otpuštaju kalcij i fosfat koji se talože te predstavljaju matricu za daljnje formiranje kolagenih vlakana, slika 12. Nakon formiranja takve kalcificirane matrice na površini implantata započinje formiranje spužvaste kosti na mjestu oštećenog koštanog tkiva, uz sami implantat [105]. Ova vrsta tkiva sastavljena od kolagenih vlakana nije dovoljno jaka da bi osigurala mehaničku nosivost te se obično unutar perioda od nekoliko mjeseci reorganizira te poprima lamelarni oblik. Ta je pretvorba u lamelarni oblik brža u predjelima s većim udjelom koštane srži odnosno spužvaste kosti. Biološko povezivanje implantata i kosti osigurava se u području spužvaste kosti no mehanička stabilnost se uspostavlja tek potpunim zacjeljivanjem kortikalne kosti.



Slika 12. Formiranje veze implantat/koštano tkivo [106]

Glavni cilj industrije implantata danas je postići što bolje povezivanje implantata i biološkog tkiva u vidu odvijanja osteogeneze. Općeniti pristup rješavanju tog problema temelji se na optimizaciji karakteristika površine implantata. Različitim postupcima modifikacije i prevlačenja površine implantata mijenjaju se površinska topografija i morfologija, specifična energija površine te kemijski sastav [107-109]. Među najčešćim tehnikama za modifikaciju površinskih svojstava implantata su:

- pjeskarenje
- nagrivanje (u kiselini ili lužini)
- plazma naštrecavanje
- elektropoliranje
- anodizacija
- prevlačenje hidroksiapatitom
- prevlačenje kalcijevim fosfatom.

Dinamika adsorpcije bioloških molekula te interakcije na površini implantata presudne su za njegovo održanje u tijelu [110]. Mnoga istraživanja bavila su se aspektom hrapavosti i njegovim utjecajem na formiranje snažne veze implantata i koštanog tkiva uslijed povećanja ukupne aktivne površine na sučelju implantat/kost [111]. Pokazalo se da je optimalni raspon vrijednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila,  $R_a$  između 1  $\mu\text{m}$  i 10  $\mu\text{m}$  s obzirom da

je to i red veličine nekih važnih tipova bioloških građevnih jedinica koje sudjeluju u osteogenezi [112]. Glavni problem koji se javlja kod mehaničkih postupaka povećanja hrapavosti površine kao npr. kod pjeskarenja jest uvođenje određene količine kontaminirajućih čestica, koje predstavljaju fizikalnu barijeru u procesu oseointegracije [113].

**Prevlačenje površine implantata** obično podrazumijeva prevlačenje materijalima poput kalcijevog fosfata ili hidroksiapatita kako bi se povećala bioaktivnost implantata. To je vrlo čest slučaj kod titanovih implantata gdje se na taj način reducira negativna komponenta njegove bioinertnosti i olakšava povezivanje s koštanim tkivom. Razvijene su razne tehnike nanošenja navedenih slojeva na materijal implantata poput plazma naštrecavanja, sol-gel postupaka, laserskog nanošenja [114]. Proces povezivanja implantata i koštanog tkiva može biti ugrožen prisutnošću nečistoća i uključaka na površini materijala. Kako bi se to spriječilo većina implantata se podvrgava pasivizaciji površine te se posebno pakira kako ne bi došlo do kontaminacije prije ugradnje.

### **3.1.4. Mehanička kompatibilnost – efekt prigušenja opterećenja**

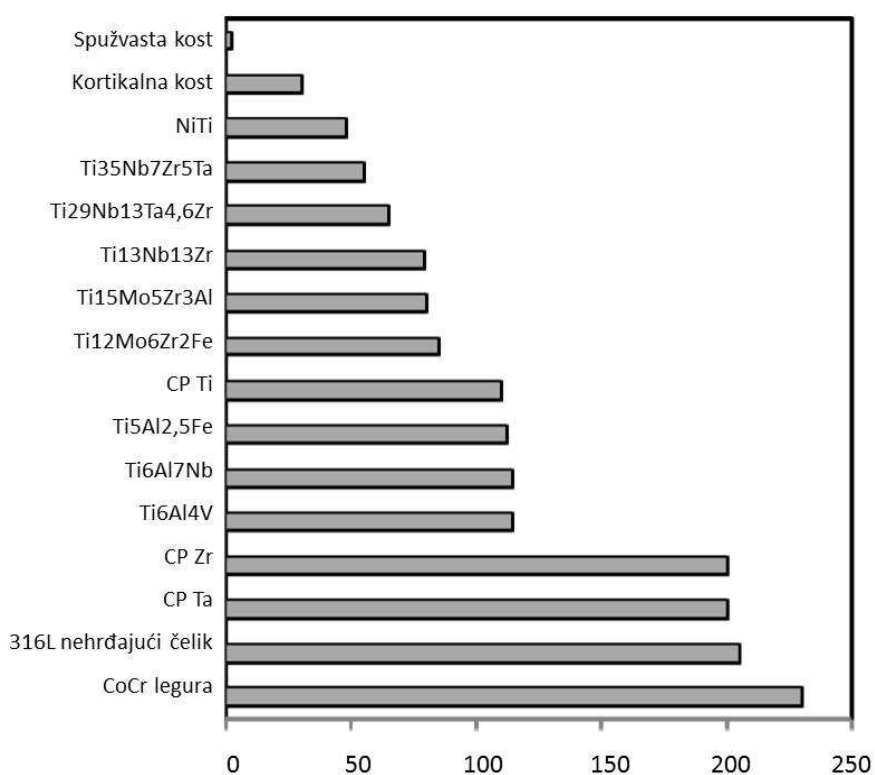
Odgovarajući uvjeti mehaničkog opterećenja i njegove raspodjele ključni su preduvjet za potpuno zacjeljivanje nakon ugradnje implantata. Istraživanja na tom području pratila su efekt stranog tijela na implantatima identičnog kemijskog sastava, ali različite krutosti. Zaključci tih istraživanja ukazuju na brže i kvalitetnije povezivanja implantata s biološkim tkivom ukoliko je njegova krutost sličnija onoj tkiva [115-117].

Utvrđena su dva ključna preduvjeta za postizanje optimalnih mehaničkih karakteristika na spoju implantata i kosti [118]:

- stabilnost na lokaciji ugradnje u smislu izostanka bilo kakvog pomicanja implantata u odnosu na kost ili smičnog naprezanja
- prisutnost stimulirajućeg fiziološkog naprezanja.

U početnoj fazi proučavanja mehaničke stabilnosti ugradnje biomedicinskih pomagala naglasak se stavljao na nepomičnost implantata nakon ugradnje, no s vremenom se ustanovilo da je potpuna funkcionalnost ugradnje nemoguća bez odgovarajuće mehaničke stimulacije koštanog tkiva kakva je bila prisutna prije same ugradnje.

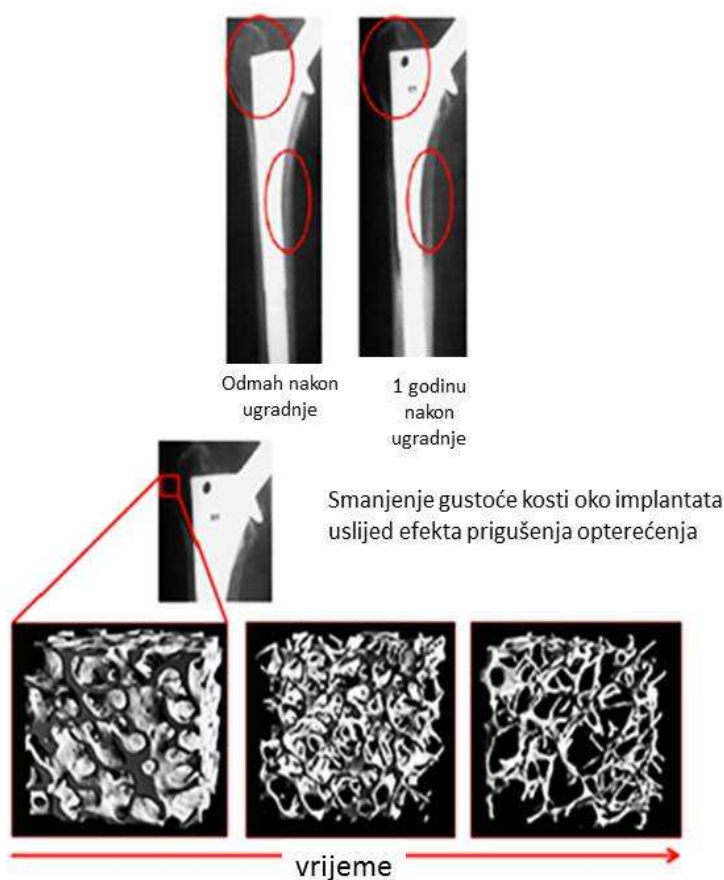
Proces tijekom kojeg se potencijalno može narušiti aspekt mehaničke stimulacije kosti naziva se **efekt prigušenja opterećenja** (*eng. stress shielding*) [119]. Navedeni proces odvija se u sustavu u kojem sudjeluju dva elementa različitih modula elastičnosti, u promatranom slučaju kost i implantat. Uslijed različite krutosti komponenti u sustavu dolazi do redistribucije opterećenja na način da komponenta s većim modulom elastičnosti preuzima veći dio opterećenja. U slučaju ugradnje metalnih implantata u kost nastaje sustav u kojem je implantat komponenta puno veće krutosti te na opisani način prigušuje opterećenje nametnuto na kost. Pregled modula elastičnosti tradicionalnih materijala implantata u odnosu na modul elastičnosti kosti dan je u dijagramu na slici 13.



Slika 13. Vrijednosti modula elastičnosti različitih biomaterijala i kosti [120]

Ukoliko je reduciranje naprezanja nametnutog na sustav implantat-kost dovoljno izraženo može doći do remodeliranja kosti prema Wolff-ovom zakonu u vidu prilagodbe novim uvjetima. To remodeliranje prvenstveno podrazumijeva prilagodbu strukture koštanog tkiva na način da s redukcijom opterećenja dolazi do smanjenja gustoće spužvaste kosti te smanjenja debljine kortiklane kosti, **oseopenije** prikazane na slici 14. [121]. Ovaj složeni proces adaptacije kosti temelji se na pretvorbi mehaničkih u biokemijske signale koji djeluju

na staničnoj razini [121]. Anatom i kirurg Julius Wolff začetnik je teorije koja ukazuje na pojavu prilagodbe kostiju živih organizama na opterećenje koje se na njih nameće [122].



Slika 14. Tijek promjena uzrokovanih pojavom efekta prigušenja opterećenja na koštanom tkivu nakon ugradnje implantata: značajno smanjenje gustoće i debljine kosti na području uz implantat vidljivo u razdoblju od 1 godine [123]

Ključni utjecajni parametri na prilagodbu kosti novim mehaničkim uvjetima su trajanje, iznos i vrsta opterećenja. Mnoga istraživanja pokazala su da je dinamičko opterećenje jedino u potpunosti odgovorno za formiranje i obnovu koštanog tkiva [124]. Opisani proces restrukturiranja kosti na mjestu ugradnje s vremenom može uzrokovati nepovratno oštećenje koštanog tkiva oko implantata te olabljivanja spoja implantat-kost.

Zbog svega navedenoga jasno je da za dugotrajno obavljanje funkcije implantata važno postići mehanička svojstva materijala što sličnija koštanom tkivu, prvenstveno reducirati modul elastičnosti te na taj način izbjeći moguće negativne mehaničke i biološke procese.

### 3.2. Podjela biomaterijala

Biomaterijali mogu biti prirodnog ili umjetnog podrijetla te su najčešće izrađeni od metala i legura, keramike, polimera, kompozita te prirodnih materijala.

**Metalni biomaterijali** su zastupljeni u gotovo svim vrstama biomedicinskih implantata i sklopova s obzirom da uz bioinertnost posjeduju i vrlo dobra mehanička svojstva. Ključno svojstvo na kojem se bazira njihova popularnost je njihova visoka čvrstoća. Biomaterijali na bazi metala koriste se u širokom rasponu oblika i dimenzija poput žica, vijaka, pločica do složenih endoprotetskih implantata [125]. Metalne zglobne proteze pritom se najčešće koriste za zamjenu zglobova kuka, koljena, ramena i gležnja. Trenutna istraživanja na području metalnih materijala bave se različitim pristupima modifikaciji njihovih svojstava. Različitim postupcima prevlačenja i modifikacije površine pokušava se unaprijediti proces oseointegracije nakon ugradnje. Dobivanjem novih vrsta legura nastoji se eliminirati potencijalno štetne elemente u sastavu tradicionalnih biomedicinskih legura a u novije se vrijeme intenzivno istražuje proizvodnja privremenih biorazgradivih implantata. Ključni zahtjevi za materijale koštanih implantata poput žilavosti, čvrstoće i dinamičke izdržljivosti čine skupinu metala vrlo poželjnima za tu primjenu.

Među metalima za izradu biomedicinskih dijelova najčešći su:

- nehrđajući čelici
- titan i titanove legure
- legure kobalta.

Prvi implantati od nehrđajućeg čelika s 18% Cr i 8% Ni unaprijedili su korozijsku postojanost klasičnih tipova čelika. Kemijsku postojanost ovih čelika naknadno se dodatno povećalo legiranjem s molibdenom, a zatim se i reduciranjem udjela ugljika s 0,08% na 0,03% povećala otpornost na djelovanje kloridnih otopina [126,127].

Uvođenje titana u biomedicinsku primjenu predstavlja važnu prekretnicu u razvoju metalnih biomaterijala zbog njegovih specifičnih svojstava poput male gustoće uz istovremeno vrlo dobra mehanička svojstva te iznimno visoku bioinertnost i netoksičnost u odnosu na druge metale. S vremenom čisti titan polako se zamjenjuje legurom Ti6Al4V.

**Polimeri** su vrlo zastupljeni u različitim vrstama biomedicinskih aplikacija. Ključna prednost polimera u odnosu na neke druge materijale je izrazito lako oblikovanje i proizvodnja. Vrlo rasprostranjena primjena polimera je na području inženjeringa tkiva gdje se iz polimera rade matrice/podloge za razvoj i rast novog tkiva s obzirom da se na taj način izbjegava odbacivanje donorskih stanica uslijed različitih odgovora imunološkog sustava [127, 128]. Osim toga iz polimernih materijala vrlo je lako proizvesti trodimenzionalne podloge te na taj način osigurati specifične smjerove rasta tkiva. Dobar primjer ovakve tehnologije uzgoja tkiva je uzgoj višeslojnog zamjenskog kožnog tkiva. Najrasprostranjeniji polimerni materijali u biomedicini su različite vrste hidrogelova, snažno apsorbirajućih sintetskih polimera [129-131]. Posebnost ovih polimera je mogućnost odgovarajuće reakcije na različite vanjske podražaje poput promjene pH vrijednosti okoline, temperature ili čak prisutnosti neke vrste molekule poput glukoze [129].

**Keramika** je slabije zastupljena vrsta materijala na području medicine u odnosu na metale i polimere, no na području stomatologije ima veliki broj mogućih aplikacija poput proteza, kruna, mostova, raznih ispuna. Ključni nedostatak keramičkih materijala u odnosu na metalne je niska lomna žilavost.

Aluminij oksidna i zirkonij oksidna keramika najčešće su vrste keramičkih materijala u biomedicinskoj primjeni gdje se koriste za izradu dijelova zglobova dok se kalcijev fosfat vrlo često koristi pri popravcima i ojačanju koštanog tkiva [125].

**Kompozitni materijali** su se dosada uglavnom koristili u stomatologiji u vidu zubnih ispuna i nadogradnji. Kao i općenito u primjeni kompozita, ključna prednost u odnosu na metale je visoka specifična čvrstoća i mogućnost dizajniranja svojstava različitim komponentama, tehnologijama i parametrima proizvodnje [132]. Kombinacijom metala matrice niske gustoće koji posjeduju poznata povoljna svojstva poput kemijske postojanosti i ojačala visoke čvrstoće moguće je dobiti lake materijale visoke čvrstoće.

**Prirodni materijali** predstavljaju sve materijale koji se ne sintetiziraju umjetnim putem već ih se može naći u prirodi. Upotreba ove skupine materijala motivirana je prvenstveno s dva ključna svojstva koja su im karakteristična: biokompatibilnost i netoksičnost. Osim toga u svom sastavu sadrže razne proteine i spojeve koji potiču regeneraciju tkiva i njegov rast uz istovremeno reduciranje broja mogućih nuspojava [133]. Ključni nedostatak ugradnje

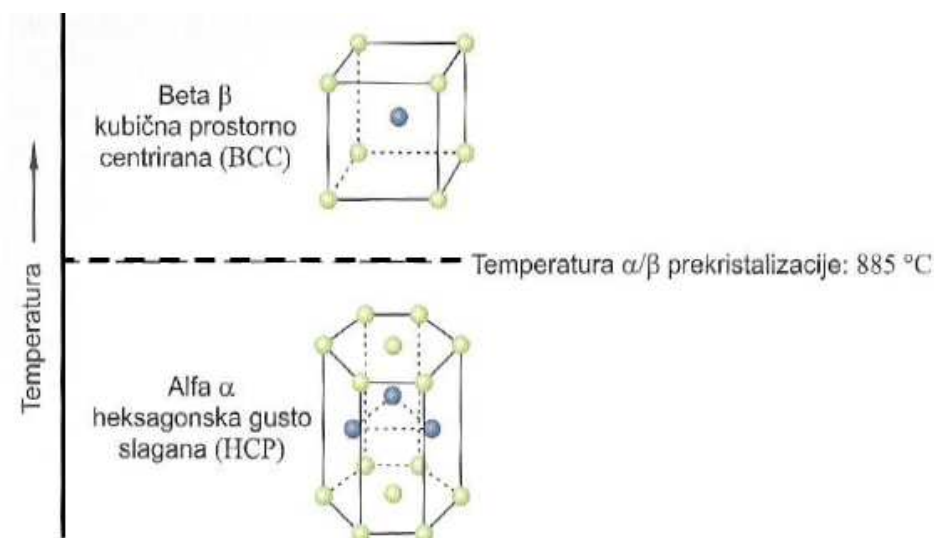


prirodnih materijala proizlazi upravo iz prevelike sličnosti biološkom tkivu zbog čega može doći do imunološkog odgovora organizma i odbacivanja ugrađenog dijela [134]. Primjer široko rasprostranjenog prirodnog materijala koji se koristi u biomedicinske svrhe je kolagen čija široka primjena i relativno jednostavno prikupljanje daje ovom materijalu prednost u odnosu na većinu ostalih predstavnika skupine prirodnih biomaterijala.

## 4. TITAN I TITANOVE LEGURE U BIOMEDICINI

### 4.1. Općenito o titanu

Titan je deveti najprisutniji element u zemljinoj kori. U proizvodnji titana najčešće se koristi Kroll-ov proces kojim se u atmosferi inertnog plina titan tetraklorid reducira s magnezijem. Titan se javlja u dvije alotropske modifikacije. Na sobnoj temperaturi posjeduje heksagonsku gusto slaganu HCP rešetku,  $\alpha$ -titan. Na temperaturi oko 885 °C dolazi do prekrystalizacije HCP rešetke u prostorno centriranu kubičnu, BCC rešetku  $\beta$ -titana, slika 15.



Slika 15. Kristalne strukture čistog titana [135]

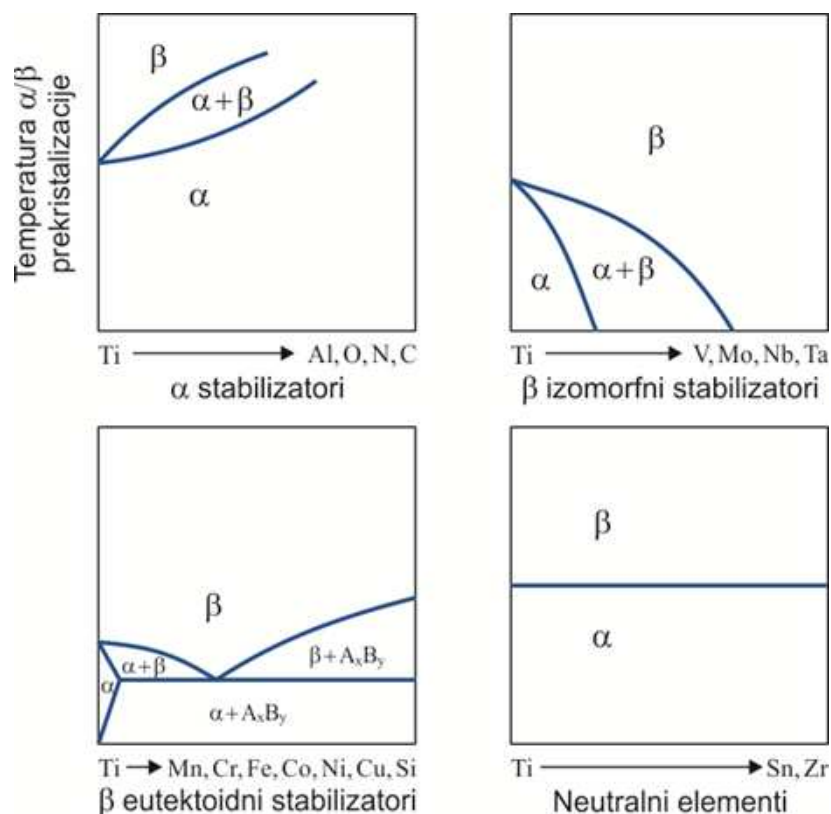
S obzirom na mikrostrukturu, razlikuju se  $\alpha$ , približno  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  te  $\beta$  legure.

**$\alpha$  i približno  $\alpha$  legure titana** sadrže isključivo stabilizatore  $\alpha$  tipa poput aluminija, kisika, dušika te ugljika. Posjeduju HCP jediničnu rešetku te ih odlikuje manja brzina difuzije kisika, dušika i ugljika pa općenito u odnosu na ostale legure zadržavaju čvrstoću i otpornost puzanju pri povišenim temperaturama [135]. Za razliku od  $\beta$  te  $(\alpha+\beta)$ -legura ne mogu se toplinski očvrnuti. Najčešći predstavnici ove skupine Ti legura su legure s aluminijem i kositrom kao glavnim legirnim elementima poput TiAl7Zr12, TiAl5Sn5Zr5 i TiAl7Nb2Ta1 [134]. Sporim hlađenjem iz  $\beta$  područja nastaju legure tipa „približno  $\alpha$ ”. Približno  $\alpha$  legure sadrže uglavnom  $\alpha$  fazu uz neznatnu količinu  $\beta$  faze nastale uslijed prisutnosti željeza ili nekih

drugih  $\beta$  stabilizatora. Približno  $\alpha$  legure moguće je toplinski obrađivati i kovati u  $\alpha+\beta$  području [136].

**$\alpha+\beta$  legure titana** posjeduju  $\beta$  stabilizatore poput molibdena, vanadija, niobija, tantala, kroma, silicija, mangana i drugih koji snižavaju temperaturu  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije i djelomično stabiliziraju  $\beta$ -fazu na sobnoj temperaturi. Ova grupa legura ujedno je i najzastupljenija grupa titanovih legura s TiAl6V4 kao glavnim predstavnikom, posebice za primjenu u biomedicini. Osnovna razlika u odnosu na  $\alpha$ -legure odnosi se na mogućnost očvrnuća toplinskom obradom [135]. Mehanička svojstva ove skupine prvenstveno ovise o udjelima pojedinih faza i legirnim elementima otopljenima u njima te o učincima provedene toplinske obrade. Ovisno o vrsti dodataka razlikuju se  $\alpha+\beta$  legure kod kojih su dodani samo  $\beta$ -stabilizatori i one kod kojih su prisutni i  $\alpha$ -stabilizatori [134,137]. U donosu na  $\alpha$ -legure titana one posjeduju višu čvrstoću, veću duktilnost te visoku otpornost umoru materijala.

**$\beta$ -legure titana** su metastabilne legure koje sadrže dovoljno  $\beta$  stabilizatora da se osigura stabilnost  $\beta$  faze i na sobnoj temperaturi. Za razliku od  $\alpha$ -legura kod njih se može postići znatno očvrnuće toplinskom obradom. U odnosu na druge skupine Ti legura posjeduju višu specifičnu čvrstoću koju zadržavaju i do 300 °C. Nedostaci ove skupine Ti-legura uključuju nešto višu gustoću zbog sadržaja elemenata poput Cr, Nb i V te nižu žilavost. Oblikovljivost  $\beta$ -legura vrlo je dobra i pri nižim temperaturama [137]. Slika 16. prikazuje dijagrame stanje za binarne legure titana s navedenim stabilizatorima.



Slika 16. Dijagrami stanja za binarne Ti-legure s obzirom na vrste stabilizatora

## 4.2. Svojstva titana

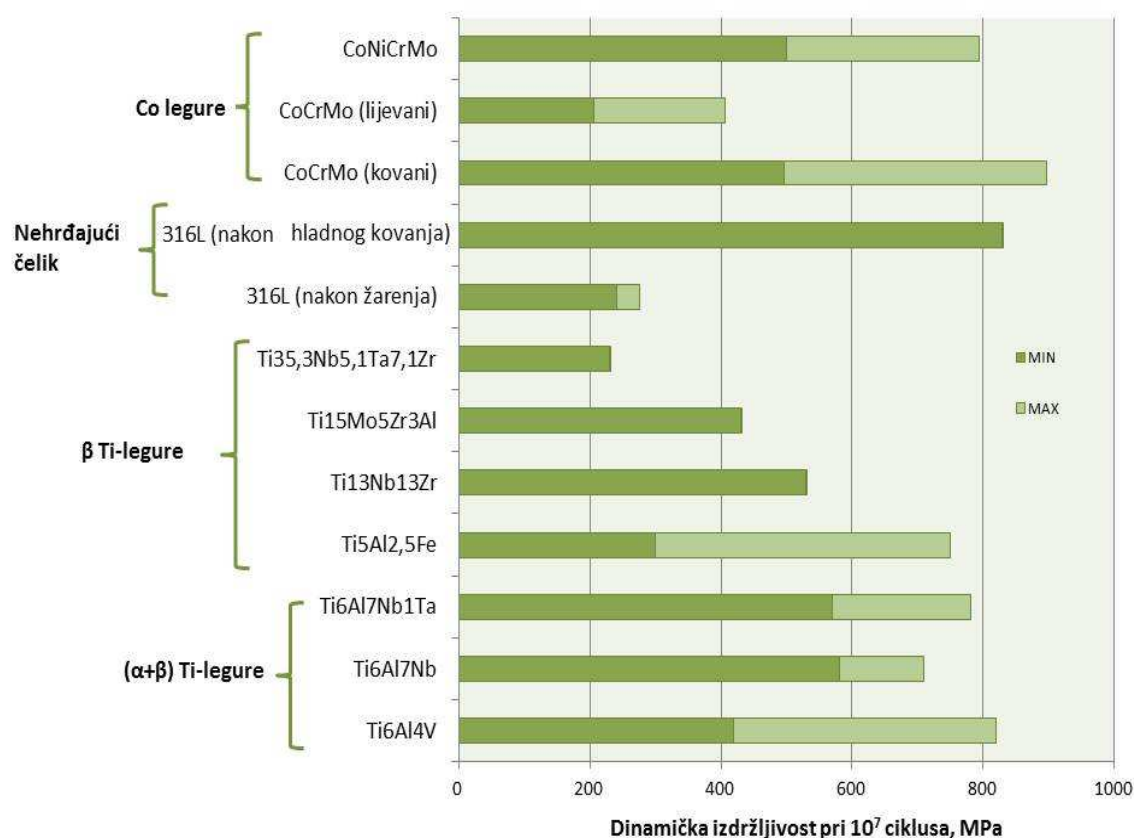
Osnovne prednosti titana u odnosu na druge vrste konstrukcijskih materijala su: niska gustoća od  $4500 \text{ kg/m}^3$ , visoka specifična čvrstoća, visoka otpornost na koroziju, vrlo dobra biokompatibilnost [138]. Magnetičnost, toplinska i električna vodljivost titana su relativno niske. Pregled nekih mehaničkih svojstava za najčešće korištene Ti-legure dan je u tablici 3. Područja primjene titana uključuju svemirsku, zrakoplovnu, automobilsku industriju te biomedicinu gdje superiornost titana u odnosu na druge metale poput nehrđajućih čelika, Co-Cr legura, Nb i Ta dolazi do punog izražaja.

Tablica 3. Pregled mehaničkih svojstava najčešće korištenih tipova titana i Ti-legura [139]

LEGURA	Vlačna čvrstoća (MPa)	Istezljivost (%)	Modul elastičnosti (GPa)
Komercijalno čisti titan klase I	241	25	103
Komercijalno čisti titan klase II	345	20	103
Komercijalno čisti titan klase III	448	18	103
Komercijalno čisti titan klase IV	552	15	104
Ti3Al2.5V	621	15	91
Ti0.8Ni0.3Mo	483	18	103
Ti3Al8V6Cr4Zr4Mo	1172	6	103
Ti15Mo3Nb3Al0.2Si	792	10	74
Ti6Al4V	897	10	114
Ti2.5Cu	540	16	-
Ti4Al4Mo2Sn0.5Si	1104	9	114
Ti6Al6V2Sn	1035	8	-
Ti10V2Fe3Al	1241	-	103
Ti15V3Cr3Sn3Al	1000	7	103
Ti8Al1Mo1V	897	10	117
Ti6Al5Zr0.5Mo0.2Si	850	6	125
Ti6Al2Sn4Zr2Mo	931	8	114
Ti6Al2Sn4Zr6Mo	1172	10	114
Ti5.5Al3.5Sn3Zr1Nb0.3Mo0.3Si	960	10	120
Ti5.8Al4Sn3.5Zr0.7Nb0.5Mo0.3Si	1030	6	120

Bez obzira na njihov konkretan oblik i mjesto ugradnje, titanovi implantati su uvijek tijekom primjene izloženi određenom dinamičkom opterećenju te njihova dinamička izdržljivost predstavlja vrlo bitan parametar za procjenu vijeka trajanja implantata i uspješnosti ugradnje općenito. Istraživanja na području dinamičke izdržljivosti Ti6Al4V legure pokazala su da se njezin granični broj ciklusa kreće u rasponu od  $10^7$  do  $10^8$  ciklusa, a dinamička izdržljivost iznosi 620 MPa [140]. Ključan parametar koji pritom utječe na otpornost umoru materijala je njegova struktura. Jednolika neusmjerena struktura Ti6Al4V legure osigurava puno veću otpornost na umor materijala u odnosu na usmjerenu [141]. Drugi važan parametar je frekvencija i amplituda cikličkog opterećenja. Osim strukture i sastava materijala i oblik implantata također vrlo značajno utječe na ponašanje materijala pri dinamičkom opterećenju kao i okolišni medij [142]. Dinamička izdržljivost biomedicinskih legura titana kreće se u

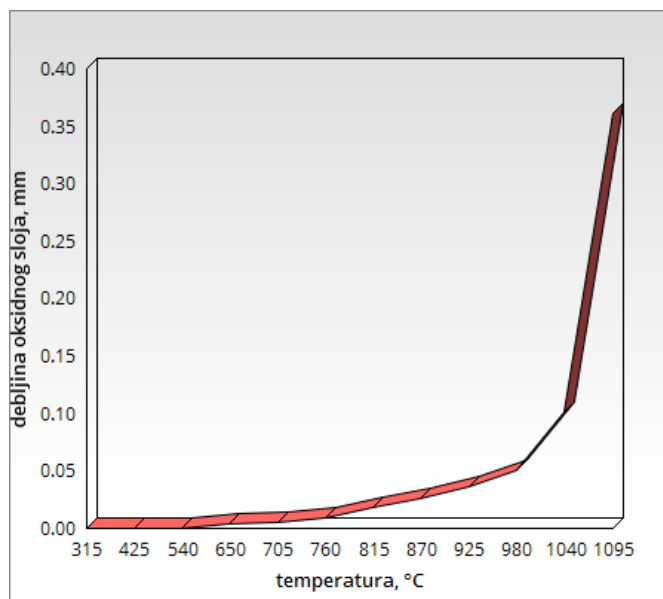
rasponu od 265 MPa do 816 MPa, a usporedba s izdržljivošću drugih vrsta biomedicinskih metala prikazana je na slici 17.



Slika 17. Usporedba dinamičke izdržljivosti raznih metalnih biomaterijala [143, 144]

Titan posjeduje veliku sklonost oksidaciji uslijed koje se na površini materijala formira vrlo tanki pasivni sloj oksida koji štiti osnovni materijal od daljnje oksidacije. Uslijed velike brzine nastajanja takvog sloja on je obično amorfne građe te mu je debljina najčešće u rasponu od 1 nm do 5 nm. Amorfna građa bez definiranih granica zrna nosioci je pasivnosti ovog sloja [145]. Oksidni sloj na površini osnovnog materijala pritom sadrži hidroksidne i hidroksilne skupine. Osim otpornosti na koroziju ovaj je oksidni sloj ujedno i glavni nositelj biokompatibilnosti titana s obzirom da je puno manje reaktivan od čistog titana. Uvjeti prisutni tijekom primjene titana u biomedicinske svrhe podrazumijevaju izloženost vlažnoj okolini s prisutnim dinamičkim naprezanjima i mogućom interakcijom s drugim metalima na mjestu ugradnje koji bi mogli narušiti cjelovitost oksidnog filma te uzrokovati degradaciju materijala uslijed korozije. S porastom temperature titanov afinitet prema kisiku raste te se povećava debljina oksidnog sloja. Iznad 500 °C sklonost oksidaciji iznimno je velika, slika

18. Uslijed toga dolazi do izrazito lake difuzije kisika, dušika i vodika u kristalnu rešetku titana što kao posljedicu ima porast krhkosti [146,147]. Opisana visoka reaktivnost u različitim atmosferama, pri povišenim temperaturama predstavlja jedan od ključnih ograničavajućih faktora prilikom postupaka proizvodnje te toplinsko-mehaničke obrade titana i Ti-legura. Iz tog se razloga postupci poput lijevanja ili zavarivanja titana moraju nužno obavljati pod zaštitom vakuumu ili inertnog plina.



Slika 18. Prikaz ovisnosti debljine oksidnog sloja formiranog na površini titana o temperaturi okoline [145]

Visoka otpornost na koroziju titana jedno je od ključnih razloga njegove sve šire primjene izvan svemirske i zrakoplovne industrije. Nosioc titanove otpornosti na koroziju je zaštitni pasivni sloj oksida koji se spontano stvara na njegovoj površini. Debljina, kemijski sastav te hrapavost površinskog sloja ovise o okolnim uvjetima [148]. Ukoliko je medij neka vrsta vodene otopine obično se radi o titanovom (II) oksidu,  $TiO_2$  i/ili titanovom (III) oksidu,  $Ti_2O_3$  dok pri nižim temperaturama nastaje amorfni titanov monoksid,  $TiO$ . Pri visokotemperaturnoj oksidaciji dolazi do formiranja kemijski postojanog kristalnog oblika  $TiO$ , rutila dok  $TiO$  nastaje pri nižim temperaturama te je amorfan [149]. Iako su navedeni pasivni slojevi formirani pri nižim temperaturama svega 10 nm debljine, vrlo su otporni na mnoge medije poput: koncentrirane klorovodične, sulfatne, fluorovodične kiseline te natrijevog hidroksida [148]. Korozijsku postojanost titana moguće je dodatno poboljšati postupcima poput povećanja debljine oksidnog sloja anodizacijom ili toplinskom oksidacijom, anodnom zaštitom, prevlačenjem površine i legiranjem [150]. Otpornost titana na djelovanje medija s

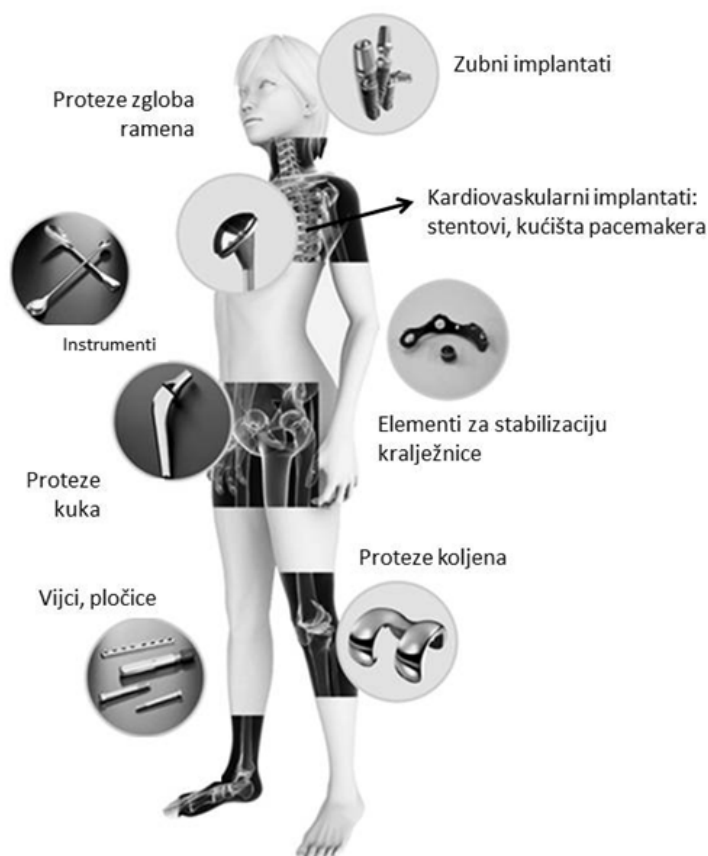
određenim sadržajem klora, ali i drugih vrsta otopina, jedan je od ključnih razlog njegove superiornosti u odnosu na ostale metale pri odabiru materijala za izradu implantata s obzirom da je takva vrsta medija najčešće prisutna u raznim ljudskim tkivima tj. tekućinama [151].

#### 4.3. Primjena titana i njegovih legura u biomedicini

Podjela titana i Ti-legura u biomedicini može se provesti na temelju njihove biomedicinske funkcije:

1. zamjena čvrstog tkiva/koštani implantati (zubni implantati, ortopedske proteze, različiti povezni i stabilizirajući elementi – vijci, kopče, pločice)
2. kardiovaskularne aplikacije (stentovi, srčani zalisci)
3. medicinski instrumenti (skalpeli, stezaljke)

Na slici 19. prikazan je kratki pregled tipova i mjesta ugradnje titanovih implantata u ljudski organizam.



Slika 19. Razni tipovi implantata na bazi titana [152]



#### 4.3.1. Povijesni pregled titana u biomedicini

Primjena titana kao konstrukcijskog materijala započinje tijekom 1940-tih godina prvenstveno na području vojne, svemirske i zrakoplovne industrije. Kao materijal implantata titan se počinje koristiti 1960-tih godina te se od tada koristi u širokom rasponu različitih vrsta biomedicinskih dijelova i uređaja [153]. U početnom razvoju implantata na bazi titana primjenjuje se uglavnom komercijalno čiste klase titana (CP Ti 1-4) [145]. Unatoč većoj korozivnoj postojanosti i bioinertnosti u odnosu na druge vrste biomaterijala čisti titan je pokazivao lošija tribološka svojstva i nižu čvrstoću zbog čega se njegova primjena u početku uglavnom odnosila na ugradnje različitih kardiovaskularnih implantata. Čvrstoća čistog titana često se dodatno povećavala hladnim deformiranjem.

Komercijalno čisti titan se u biomedicinsku primjenu prvi puta uvodi kao zamjena austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 316L te kobalt-krom legurama. Potreba za zamjenom ovih materijala proizašla je iz štetnog djelovanja nekih od elemenata u njihovom sastavu poput Ni, Co i Cr. S vremenom u svrhu unapređenja mehaničkih svojstava implantata čisti titan polako zamjenjuju  $\alpha + \beta$  legure poput Ti6Al4V legure [154]. Ti6Al4V legura posjeduje svojstva poput visoke čvrstoće, nižeg modula elastičnosti, visoke korozivne postojanosti te vrlo dobre biokompatibilnosti. Do danas primjena ove legure obuhvaća izradu proteza kuka i koljena, zubnih implantata te različitih fiksirajućih i stabilizirajućih elemenata poput žica, vijaka, pločica. Paralelno se leguru TiAl3V2,5 koristi za izradu proteza femuralne i tibijalne kosti [168]. Mnoga su istraživanja međutim ukazivala na toksično djelovanje vanadija i aluminija na ljudski organizam [153]. Također istraživanja tijekom 1980-tih godina ustanovila su prisutnost znatne količine aluminijevih, vanadijevih i titanovih produkata tribološkog trošenja u tkivima oko implantata što je ukazivalo na nedovoljnu otpornost trošenju pri većim silama koje se javljaju u zglobovima [155, 156]. Iz tog razloga istraživanja su se usmjerila na pronalazak zamjene za vanadij ili na razvoj novih prevlaka za implantate koje bi spriječile kontakt štetnih komponenti materijala implantata s organskim tkivom i pružile dovoljnu otpornost na trošenje. Dolazi do razvoja novih vrsta Ti-legura bez vanadija poput Ti6Al7Nb i Ti5Al2.5Fe [156].

U svrhu rješavanja problema prigušenja opterećenja različite studije ukazivale su na  $\beta$  legure kao potencijalno rješenje jer posjeduju niže vrijednosti modula elastičnosti [157]. Među njima najčešće korištene vrste legura su : Ti15Mo, Ti13Nb13Zr, Ti12Mo6Zr2Fe, Ti35Nb5Ta7Zr, te Ti29Nb13Ta4.6Zr.

Današnja istraživanja su prvenstveno usmjerena pronalasku nove vrste titanovih legura kojom bi se reducirao efekt prigušenja opterećenja.

Od novih legura titana se pritom očekuje: niži modul elastičnosti u odnosu na postojeće legure, visoka čvrstoća, korozijska postojanost, oblikovljivost i izostanak toksičnog djelovanja.  $\beta$ -legure titana u narednim godinama istraživanja postaju vrlo zanimljive kao moguće rješenje navedenih problema. Modul elastičnosti ovih legura koje u sastavu sadrže određene udjele molibdena, cikonija, niobija, tantala te željeza znatno je niži u odnosu na ostale metalne biomaterijale [158].

Nitinol, legura nikla i titana je još jedan tip inovativne Ti-legure. Otkrili su ga 1959. godine W. Buehler i F. Wang. Ova legura sastoji se od gotovo jednakih udjela titana i nikla a posjeduje jedinstvena svojstva prisjetljivosti oblika i superelastičnosti (pseudoplastičnosti) [159]. Prisjetljivost oblika podrazumijeva deformiranje materijala pri određenim temperaturama tako da hlađenjem materijal poprima niskotemperaturni oblik kojeg zadržava sve dok se ne zagrije u područje transformacijskih temperatura kada se vraća u prvotni visokotemperaturni oblik [159]. Superplastičnost legure se očituje u uskom temperaturnom području iznad transformacijske temperature gdje materijal pokazuje iznimno veliku elastičnost, 10 do 30 puta veću od tradicionalnih legura. Masovna proizvodnja dijelova iz nitinola započinje tek 70-tih godina s obzirom da je bilo potrebno dosta vremena za postizanje ekonomične proizvodnje te nadilaženje svih poteškoća tijekom proizvodnje, oblikovanja i obrade nitinola [160]. Nitinol se koristi u mnogim područjima biomedicine no dominantno pri izradi kardiovaskularnih stentova te u stomatologiji.

#### **4.3.2. Trenutno stanje na području istraživanja titana za primjenu u biomedicini**

Iako posjeduju iznimno povoljnu kombinaciju svojstava u odnosu na druge metalne materijale postoji još uvijek relativno veliki prostor za unapređenje svojstava postojećih biomaterijala na bazi titana.

Novija istraživanja na području titanovih aplikacija u biomedicinske svrhe usmjerena su na rješavanje nekih ključnih nedostataka tradicionalnih legura [161, 162]:

- premda posjeduju modul elastičnosti niži od ostalih metalnih biomaterijala i dalje je on višestruko veći (do 6 puta) nego Young-ov modul kosti
- prisutnost potencijalno toksičnih elemenata (V, Al)
- visoki troškovi proizvodnje (prvenstveno zbog složenog postupka lijevanja)
- bioinertnost titana unatoč svojim prednostima sprječava poželjnu reakciju implantata i koštanog tkiva, slaba oseointegracija
- prisutnost alergena tipa Ni i Cr
- slaba otpornost na trošenje
- povećanje čvrstoće
- povećanje dinamičke izdržljivosti.

Općenito može se reći da se trenutna istraživanja na području unapređenja postojećih titan legura za biomedicinsku primjenu odvijaju u četiri smjera [161-163]:

1. proizvodnja novih Ti-legura  $\beta$  tipa tradicionalnim ljevačkim postupcima
2. proizvodnja poroznih Ti-legura za biomedicinsku primjenu
3. istraživanja novih vrsta prevlaka i površinske modifikacije postojećih Ti-legura
4. potencijalno korištenje metalurgije praha za proizvodnju kompozita na bazi titana

#### **4.3.2.1. Nove $\beta$ -legure titana**

Mnoga istraživanja na području biomedicinske primjene titana usmjerena su ka  $\beta$  legurama. Modul elastičnosti ovih legura mnogo je niži nego kod  $\alpha+\beta$  legura. Pritom se u svrhu postizanja monofazne  $\beta$  strukture koriste netoksični  $\beta$  stabilizatori poput Nb, Zr, Ta, Mo, Sn, Cr i Fe. Studije su pokazale je efekt reduciranja modula elastičnosti ovisan prvenstveno o vrsti izlučenih precipitata tijekom toplinske obrade, kristalografskoj orijentaciji te drugim parametrima tijekom proizvodnje [163]. Niobij, tantal i cirkonij pritom su najčešće analizirani elementi. Metastabilne  $\beta$ -legure koje se najviše istražuju u vidu raznih biomedicinskih istraživanja su: TiMo<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>Fe (TMZF), Ti<sub>15</sub>Mo<sub>5</sub>ZrAl, Ti<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>O (TIMETAL 21SRx) te Ti<sub>13</sub>Nb<sub>13</sub>Zr [164].

Kod većine navedenih legura provodi se toplinska, a ponekad i toplinsko-mehanička obrada uslijed koje se postizanjem specifičnih faza podešavaju čvrstoća i modul elastičnosti.

Kako bi se povisile vrijednosti čvrstoće  $\beta$  legura one se obično podvrgavaju precipitacijskom očvršnuću uslijed kojeg dolazi do formiranja precipitata  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (titanov martenzit) i/ili  $\omega$  faze unutar  $\beta$  faze. Navedeni precipitati uzrokuju porast čvrstoće. Istovremeno modul elastičnosti ovih precipitata viši je u odnosu na  $\beta$  matricu zbog čega dolazi do manjeg porasta krutosti. Pritom  $\omega$  metastabilna faza heksagonske strukture ima dominantan utjecaj na porast modula elastičnosti legure. Ipak tako očvršnute  $\beta$  Ti legure i dalje zadržavaju vrijednosti modula elastičnosti do 80 GPa što je još uvijek niže od  $\alpha+\beta$  legura.

Rezultati istraživanja na području toplinske obrade  $\beta$  legura impliciraju mogućnost dizajniranja svojstava ove skupine legura variranjem parametara toplinske ali i mehaničke obrade. Pokazalo se da se naknadnom deformacijom materijal može dodatno očvršnuti ne samo uslijed mehaničkog očvršnuća već i postizanjem određene kristalografske orijentacije koja povoljno djeluje na održavanje nižeg modula elastičnosti. Pojava martenizitne faze tijekom deformacije pokazala se povoljnom u smislu povećanja čvrstoće bez značajnijeg utjecaja na modul elastičnosti [163].

Sadržaj kisika također se pokazao kao jedan od parametara kojim se može usmjeravati mehanička svojstva  $\beta$  Ti-legura. Istraživanja legure Ti35Nb7Zr5Ta ukazuju na djelovanje kisika u smjeru potiskivanja tendencije izlučivanja  $\omega$  precipitata čime se sprječava izraziti porast modula elastičnosti legure [164].

Istraživanje potencijalne primjene legure Ti29Nb13Ta4,6Zr utvrdilo je mogućnost postizanja modula elastičnosti od 65 GPa. Bitan dio toplinske obrade ove legure jest dozrijevanje u rasponu od 300 °C do 400 °C gdje se odvija kontrolirano izlučivanje manjeg udjela  $\alpha$  i  $\omega$  precipitata bez značajnijeg utjecaja na ukupni modul elastičnosti materijala [166, 167, 168].

Ključni nedostatak ove skupine titanovih legura jest korištenje vrlo skupih elemenata poput niobija, tantala i cirkonija koji se moraju dodavati u relativno visokim udjelima kako bi se osigurala monofaznost strukture u  $\beta$  području čime se znatno povećava cijena materijala što ga trenutno čini nekonkurentnim u odnosu na  $\alpha+\beta$  legure koje se primjenjuju na području biomedicine [169].

#### 4.3.2.2. Porozne Ti-legure

Postoje dva koncepta ugradnje endoprotetskih implantata, onaj pri kojem se implantat fiksira koštanim cementom, poli(metilmetakrilatom) ili onaj pri kojem se implantat učvrsti direktno u kost. Ključni problem koji se može javiti pri direktnoj ugradnji je nedovoljno bioadhezijsko povezivanje implantata i kosti zbog čega može doći do olabljivanja spoja.

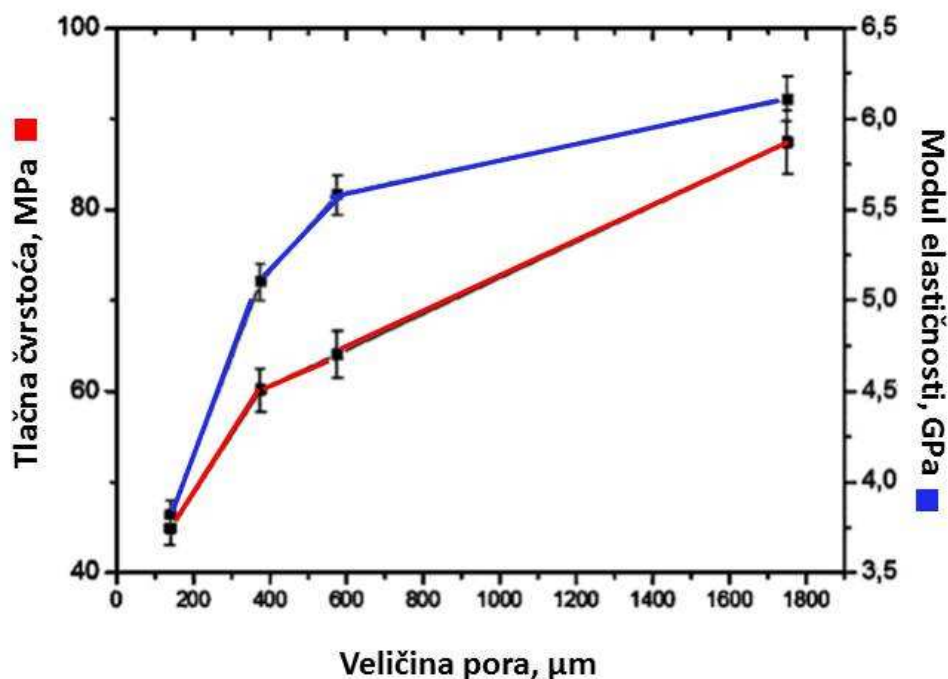
Jedan od pristupa osiguranja čvrste veze između proteze i kosti je korištenje poroznih materijala. Iz tog se razloga danas mnoga istraživanja bave novom vrstom poroznih Ti-legura koje posjeduju ogroman potencijal u biomedicinskoj primjeni s obzirom da nude bolja mehanička svojstva (manji modul elastičnosti), manju gustoću te bolju bioaktivnost, a time i oseointegraciju u odnosu na postojeće Ti-legure. Pritom se razlikuju dva koncepta: površinski porozni implantati i implantati porozni po cijelom poprečnom presjeku.

Eksperimentalna istraživanja potvrdila su mogućnost postupnog urastanja koštanog tkiva u šupljine poroznog materijala te ubranu oseointegraciju uslijed veće aktivne površine na sučelju kosti i implantata što olakšava difuziju metalnih iona u okolno tkivo [96]. Istovremeno se olakšava srastanje s koštanim tkivom tijekom kojeg sitne pore pospješuju prokrvljenost i protok nutrijenata na mjestu ugradnje implantata. Primjena poroznih implantata pozitivno djeluje i na izbjegavanje pojave efekta prigušenja opterećenja. Zahtjevi koje porozni materijal pritom mora ispuniti obuhvaćaju građu porozne strukture koja omogućava urastanje koštanih stanica te razmjenu tjelesnih tekućina, visoki stupanj poroznosti veći od 50% te veličinu pora u rasponu od 200  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$  [170-172].

Razvijene su različite metode proizvodnje ovakvih poroznih materijala poput laserskih tehnika (eng. *Laser engineering net shaping*) i metalurgije praha kojima je moguće postići raznoliku poroznost po poprečnom presjeku implantata te na taj način vrlo precizno kontrolirati njegov modul elastičnosti. Ovakvom metodom moguće je postići module elastičnosti od 1,7 GPa do 47,7 GPa [173]. Morfološke karakteristike pora poput dimenzija, oblika, raspodjele te strukture stijenki pritom su rezultat parametara i metode proizvodnje te karakteristika polaznog materijala. Iako poroznost materijala ima pozitivan efekt na reduciranje modula elastičnosti njome se neizbježno reduciraju i neka druga mehanička svojstva materijala poput čvrstoće.

Analizom svojstava poroznih Ti-legura utvrđeno je da porast veličine pora uzrokuje i povećanje čvrstoće i modula elastičnosti. Kao dominantni parametri pritom pokazali su se debljina stijenke i njena hrapavost [174-176].

Utjecaj navedenih parametara na tlačnu čvrstoću i krutost čistog titana s volumnim udjelom poroziteta od 65 % prikazan je na slici 20.



Slika 20. Ovisnost tlačne čvrstoće i modula elastičnosti o veličini pora čistog titana sa udjelom poroziteta od 65 % [176]

#### 4.3.2.3. Metode modifikacije i prevlačenja površine Ti-legura u biomedicini

Modificiranje i prevlačenje površine implantata na bazi titana provodi se zbog:

- potrebe za povećanjem bioaktivnosti inače bioinertnog titana
- povećanja otpornosti na trošenje
- povećanja otpornosti na koroziju.

Istovremeno, bioinertnost predstavlja prepreku u odvijanju odgovarajućeg procesa bioadhezije implantata i koštanog tkiva, oseointegracije. Uslijed nepotpunog direktnog povezivanja s kosti može doći do mikro gibanja implantata nakon ugradnje te postupnog labavljenja spoja implantata i kosti [177].

Istraživanja na području površinske modifikacije postojećih legura titana u biomedicini upravo su usmjerena na olakšavanje i ubrzanje postupka oseointegracije, a time i povećanja

uspješnosti ugradnje implantata. Time se postižu određene morfološke i topografske karakteristike površine koje dokazano povoljno utječu na tijek povezivanja kosti i implantata poput određene hrapavosti i prisutnosti utora i brazdi određenog oblika i dimenzija [178,179]. Rezultat tih postupaka je porozna površina, keramičke i oksidne prevlake (npr. prevlake hidroksiapatita), toplinski obrađena površina, mehanički obrađena površina (npr. pjeskarena).

Prevlačenje implantata slojem hidroksiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) jedan je od načina unapređenja površinskih svojstava implantata. Pritom je ovaj anorganski spoj inače prisutan u kosti nositelj bioaktivnosti površine uslijed koje dolazi do adekvatne adhezije koštanog tkiva na implantat [180]. Sloj hidroksiapatita obično je debljine od nekoliko stotina  $\mu\text{m}$  te svojim kemijskim sastavom i strukturom ostvaruje vrlo povoljan biološki odgovor na kontaktnoj površini implantata i kosti. Prevlačenje hidroksiapatitom moguće je provesti atmosferskim ili vakuumskim plazma naštrecavanjem, toplinskim naštrecavanjem, nanošenjem ionskim ili elektronskim snopom te laserom, elektro-pulsnim taloženjem [181-183]. Vrlo bitan parametar hidroksiapatitne prevlake također je morfologija njezine površine. Veća poroznost i hrapavost površine također povoljno djeluju na bioadheziju s koštanim tkivom. Novi trend u korištenju hidroksiapatita u biomedicinske svrhe odnosi se na nastojanja uvođenja hidroksiapatita kao druge faze u Ti-leguri putem tehnologije metalurgije praha. Osim hidroksiapatita za prevlačenje implantata koriste se i različite vrste keramičkih prevlaka. Osim bolje biokompatibilnosti keramičke prevlake poput  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  osiguravaju i bolju korozijsku i tribološku otpornost materijala. Ključni problem kod keramičkih prevlaka na metalnim implantatima proizlazi iz različitih koeficijenata toplinske rastezljivosti zbog čega tijekom postupaka obrade ovakvih materijala može doći do formiranja toplinski uzrokovanih zaostalih naprezanja koji mogu uzrokovati pojavu pukotina na prevlaci [184]. Porozni materijali također pokazuju potencijal za unapređenje površinske bioaktivnosti Ti-legura s obzirom da osiguravaju međusobno urastanje koštanog tkiva i implantata te formiranje njihove čvrste veze [185]. Istraživanja ortopedskih implantata s površinskim porozitetom ukazuju na puno manji postotak neuspjelih ugradnji (samo 7 %) u odnosu na one uz pomoć koštanog cementa (43 %) [186]. Jedan od ključnih problema poroznih biomaterijala na bazi titana tiče se njihove otpornosti na umor materijala. Istraživanja ponašanja poroznih implantata u uvjetima dinamičkog naprezanja pokazala su znatno reduciranu otpornost na umor jer pore djeluju kao mjesta koncentracije naprezanja [187].

#### **4.3.2.4. *Proizvodnja biomedicinskih Ti-legura***

Proizvodnja titanovih legura kompleksan je proces povezan s visokim troškovima. Razvojem novih legura za biomedicinsku primjenu javlja se i potreba za novim proizvodnim postupcima ili modifikacijom postojećih. Mnoge nove  $\beta$  legure titana u svom sastavu sadrže elemente visokog tališta, velike gustoće i visoke cijene što dodatno povisuje troškove proizvodnje zahtijevajući posebnu opremu i uvjete [187].

Jedan od ključnih problema tijekom lijevanja titana proizlazi iz njegove visoke reaktivnosti s kisikom pri povišenim temperaturama pa se lijevanje mora provoditi u zaštitnoj atmosferi. Osim reaktivnosti javljaju se problemi vezani uz kvalitetno popunjavanje kalupa složene geometrije uslijed previsoke viskoznosti taline.

Navedene nedostatke ljevačkih postupaka moguće je zaobići sasvim drugačijim pristupom proizvodnji titanovih legura, korištenjem inovativnih postupaka metalurgije praha. Konsolidacijom i sinteriranjem različitih vrsta elementarnih prahova moguće je proizvesti metalne kompozite različitih svojstava i strukture [188]. Osim elementarnog praha titana moguće je prilikom proizvodnje Ti-kompozita koristiti i usitnjeni spužvasti titan koji se dobiva Kroll-ovim procesom. Mnoga istraživanja su pokazala mogućnost proizvodnje titanovih kompozita korištenjem spužvastog titana kao polazne sirovine metodama poput: prešanja i sinteriranja, vrućeg izostatskog prešanja te vruće ekstruzije [189,190]. Danas se za proizvodnju titanovog praha najviše koriste hidrid-dehidrid (HDH) postupak te atomizacija.

Ključna prednost korištenja metalurgije praha je mogućnost dobivanja proizvoda gotovih mjera a time i veće iskoristivosti sirovine što je s obzirom na cijenu titana i njegovih legirajućih elemenata vrlo bitno. Istraživanja pokazuju da se ovom metodom može postići vrlo velika energetska ušteda tijekom proizvodnje titanovih legura [191]. Metalurgija praha omogućava postizanje različitih tipova struktura relativno jednostavnim variranjem proizvodnih parametara poput karakteristika polaznih prahova, njihova udjela i parametara konsolidacije i sinteriranja. Prahove koji se koriste u proizvodnji nove generacije kompozita važno je prethodno pripremiti (osušiti, usitniti, definirati raspodjelu veličina čestica, površinski prevući i dr.) kako bi se postigla njihova optimalna kemijska i fizikalna svojstva nužna za kvalitetno odvijanje konsolidacije.



Razvoj metalurgije praha u smjeru proizvodnje Ti-legura za biomedicinsku primjenu dosada se uglavnom odvijao na području proizvodnje poroznih legura s naglaskom na povezivanju mehaničkih svojstava s karakteristikama materijala poput oblika i dimenzija pora te ostalih morfoloških obilježja. Najčešća metoda proizvodnje poroznih Ti-kompozita podrazumijeva korištenje čestica praha elemenata koji čine porozni materijal i čestica koje zauzimaju mjesta budućih pora u materijalu. Pritom se za ove privremene čestice u materijalu najčešće koriste granule polimera, urea te amonijev hidrogen- karbonat [192].

Smjesu prahova se obično podvrgava različitim konsolidacijskim metodama te na kraju toplinskoj obradi u svrhu uklanjanja čestica koje su dodavane za postizanje poroziteta te kako bi se sinterirao porozni materijal [193]. Osim ove koristi se čitav niz drugih metoda tradicionalno korištenih za proizvodnju metalnih pjena poput: sinteriranja u snopu plazme, injekcijskog prešanja, vrućeg izostatskog prešanja, naštrcavanja [194].

Tijekom nedavnih istraživanja primjene metalurgije praha za proizvodnju biomedicinskih Ti-kompozita interes je usmjeren k razvoju novih kompozita na bazi titana s dodatkom različitih metalnih i keramičkih elemenata čija je topljivost u titanu tijekom tradicionalnih postupaka legiranja nemoguća. Na taj način omogućava se precizno dizajniranje svojstava kompozita [195].

U novije vrijeme metalurgija praha se sve više razmatra kao metoda proizvodnje novih vrsta kompozita na bazi titana u biomedicinske svrhe. Jedan od primjera takvog titanovog kompozita je i kompozit titana i hidroksiapatita koje je tradicionalnim ljevačkim metodama nemoguće miješati. Ključni problem pritom javlja se pri sinteriranju smjese titana i hidroksiapatita u kompozitni materijal uslijed njihove različite stabilnosti ovisno o atmosferi. Titanova stabilnost pri visokim temperaturama moguća je isključivo u vakuumu dok je ona hidroksiapatita moguća isključivo u oksidirajućoj atmosferi. Drugi problem koji se pritom javlja je odvijanje kemijskih reakcija između titana i hidroksiapatita pri povišenim temperaturama pri čemu se narušava bioaktivnost i mehanička svojstva legure [196]. Istraživanje primjenjivosti metoda metalurgije praha u proizvodnji novih vrsta titanovih kompozita predstavlja ključno područje istraživanja titana za primjenu u biomedicini. Upravo se u toj skupini postupaka vidi najveći potencijal za dobivanje raznih novih vrsta kompozita na bazi titana superiornih svojstava u odnosu na postojeće legure, a prvenstveno onih vezanih za mehaničku i bioadhezijsku kompatibilnost s koštanim tkivom.

## 5. MAGNEZIJ I NJEGOVA PRIMJENA U BIOMEDICINSKE SVRHE

Magnezij je metal niske gustoće koja iznosi  $1740 \text{ kg/m}^3$ . Lomna žilavost magnezija viša je od nekih keramičkih biomaterijala poput hidroksiapatita dok su mu druga mehanička svojstva poput modula elastičnosti i čvrstoće puno sličnija onima kosti u odnosu na druge vrste metalnih biomaterijala. Strukturu magnezija čini heksagonska gusto slagana HCP jedinična rešetka koja ne pruža dobru oblikovljivost pri sobnoj temperaturi. Magnezij je vrlo bitan sastavni dio mnogih metaboličkih procesa u ljudskom organizmu. Ljudsko tijelo u prosjeku sadrži 24 grama magnezija pri čemu se pola tog sadržaja nalazi u sastavu kostiju [197].

Mnoge studije pokazale su povoljno djelovanje magnezija na obnovu i rast koštanog tkiva. Glavni nedostatak magnezija u odnosu na neke druge metale je vrlo niska otpornost na koroziju posebno u kontaktu s raznim otopinama i vodom. Ovaj je nedostatak ujedno vrlo zanimljiv prilikom primjene magnezija u biomedicini gdje nakon ugradnje dolazi do korozije magnezija uz otpuštanje netoksičnih topljivih oksida koji se izbacuju iz tijela prirodnim putem. Mnoga istraživanja također ukazuju na njegovo stimulacijsko djelovanje na rast i obnovu koštanog tkiva u kojem se i inače nalazi [198, 199].

Ključne prednosti magnezija naspram drugih konvencionalnih vrsta biomaterijala su [200]:

- najniža gustoća među konstrukcijskim metalima
- biorazgradivost
- netoksičnost
- niski modul elastičnosti
- visoka specifična čvrstoća
- dobra livljivost i oblikovljivost
- izvrsna toplinska i električna vodljivost.

Magnezij posjeduje modul elastičnosti od 45 GPa [201]. Niska vrijednost modula elastičnosti magnezija predstavlja potencijalno rješenje jednog od ključnih problema ugradnje metalnih implantata, efekta prigušenja opterećenja.

## 5.1. Biorazgradnja magnezija

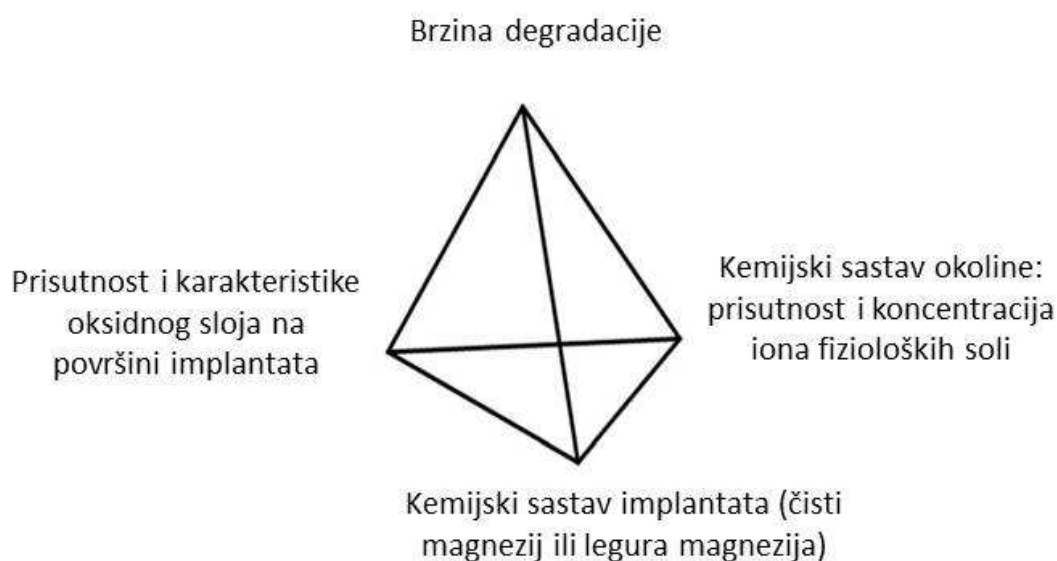
Fiziološko obnavljanje tkiva nakon ozljede vrlo je važan dio procesa ugradnje implantata. Jedan od načina unapređenja tog procesa je uvođenje tzv. potpornih materijala (eng. *scaffold materials*) koji služe kao podloga za razvoj i regeneraciju oštećenog tkiva [96]. U početku istraživanja ove vrste biomedicinskih materijala uglavnom se radilo o biokompatibilnim vrstama polimera koji su dizajnirani na način da služe kao potporanj tijekom razvoja novog tkiva te ostaju u tijelu bez negativnih reakcija. U novije vrijeme se pristupa novom konceptu razvoja materijala sa opisanom funkcijom, biorazgradivih materijala koji služe kao mehanička i biološka potpora tijekom obnove tkiva nakon čega se počinju razgrađivati i izbacivati iz tijela u obliku biološki neškodljivih spojeva. Dodavanjem određenih vrsta spojeva u sastav ovih materijala moguće je dodatno ubrzati regeneraciju tkiva.

Posljednjih godina mnoga su istraživanja usmjerena na iskorištavanje sklonosti magnezija biodegradaciji u vidu izrade lakih, biorazgradivih implantata koji ostaju prisutni u organizmu obično u periodu od 12 do 18 tjedana tijekom kojeg se odvija zacjeljivanje tkiva nakon čega se prirodno razgrađuju i nadomještaju koštanim tkivom [202,203]. Pritom je vrlo važan parametar brzina razgradnje magnezija uslijed korozije u organizmu koja mora biti dovoljno spora kako bi se u potpunosti obnovilo koštano tkivo na mjestu ozljede. Magnezij i njegove legure posjeduju sklonost izrazitoj koroziji u kontaktu s otopinama koje sadrže klor poput bioloških tekućina i krvne plazme. Uslijed procesa korozije magnezija oslobađa se veća količina vodika u obliku mjehurića na površini implantata koji mogu usporiti zacjeljivanje ili čak dovesti do odumiranja tkiva, nekroze. Razlog oštećenja tkiva proizlazi iz alkalizacije okoline uz implantat koja sprječava adekvatnu obnovu i rast tkiva.

Zbog toga je prilikom proizvodnje implantata iz magnezija vrlo bitno unaprijed programirati brzinu njegove razgradnje. Takvu kontrolu moguće je uspostaviti korištenjem magnezija u vrlo malim količinama ili primjenom postupaka modifikacije i prevlačenja površine čime se usporavaju korozijski procesi. Ugradnjom vijaka, pločica i drugih vrsta fiksatora iz magnezija eliminirala bi se potreba za njihovim sekundarnim operativnim uklanjanjem te tako ubrzalo ukupni oporavak pacijenta. Mnoga klinička ispitivanja potvrdila su izvrsnu biokompatibilnost magnezijevih implantata [204].

Kako bi se strogo kontrolirala brzina degradacije koristili su se ciljani legirni elementi sa svrhom usporavanja razgradnje implantata u organizmu. Ključni parametri koje treba uzeti pritom u obzir su: kontinuirana promjena oblika, dimenzija, a time i mehaničkih svojstava implantata uslijed biorazgradnje u organizmu te opasnost od oslobađanja vodika i drugih korozijskih produkata koji bi mogli imati toksično djelovanje na tkivo uz sami implantat [205].

Niz parametara pritom upravlja mehanizmima degradacije implantata iz magnezija i njegovih legura, slika 21.

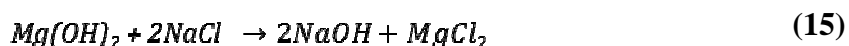
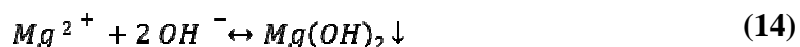
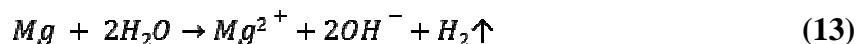


Slika 21. Utjecajni faktori na brzinu biodegradacije implantata na bazi magnezija [206]

Ključni cilj istraživanja biorazgradnje magnezija je utvrđivanje vijeka trajanja magnezij implantata u određenim anatomskim lokalitetima i biomehaničkim uvjetima.

Ulaskom u organizam magnezijevi implantati izloženi su djelovanju različitih vrsta fizioloških soli koje iniciraju koroziju magnezija. Izlaganje vodenoj otopini tih soli dolazi do formiranja degradacijskog sloja  $Mg(OH)_2$  na površini implantata koji predstavlja kratkotrajnu barijeru za daljnju koroziju s obzirom da je porozan te se vrlo brzo razara uslijed djelovanja kloridnih iona koji su prisutni u fiziološkoj otopini [207].

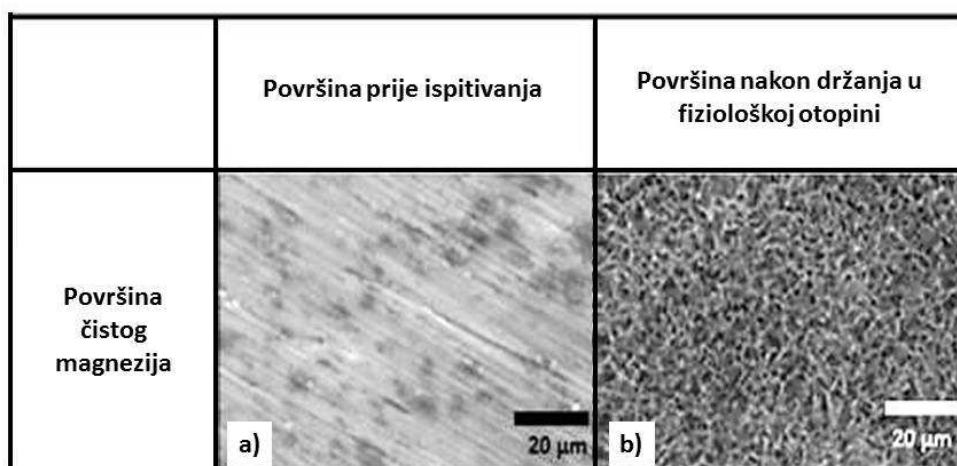
Kemijske reakcije obuhvaćene u tom procesu dane su u jednadžbama 13, 14 i 15 [208, 209]:



Kloridni ioni spajaju se s magnezijevim hidroksidom u magnezijev klorid,  $MgCl_2$  koji je ima znatno veću topljivost od hidroksida [209]. Daljnja razgradnja magnezija odvija se upravo uslijed visoke topivosti  $MgCl_2$  zbog koje korozija vrlo brzo napreduje kroz korozijski sloj do osnovnog materijala, magnezija te se nastavlja njegova biorazgradnja. Fosfati i karbonati se upravo zato često koriste kao prevlaka na implantatima od magnezija s obzirom da povećavaju gustoću i stabilnost korozijskog sloja i na taj način odgađaju daljnje razaranje osnovnog materijala [210].

Ukoliko se korozija implantata odvija prebrzo moglo bi doći do biorazgradnje implantata prije završetka potpunog zacjeljivanja tkiva na mjestu ugradnje te njenog propadanja. Upravljanje brzinom razgradnje implantata te pritom reduciranje navedenih negativnih pojava ključni je preduvjet za programirani vijek trajanja implantata. U tu svrhu rađena su mnoga *in vitro* ispitivanja usporedbe brzina razgradnje materijala za izradu implantata u simuliranim uvjetima kakvi vladaju u živom organizmu [206, 211].

Slika 22. prikazuje mikrostrukturu površine uzorka čistog magnezija i uzorka magnezija s oksidnim slojem prije i poslije izlaganja medijima u svrhu simulacije procesa biorazgradnje u organizmu.



Slika 22. Površina poliranog Mg uzroka, SEM [206]:

a) nakon poliranja

b) nakon 24 sata u fiziološkoj otopini

Na slici 23. je vidljivo formiranje specifične mrežaste strukture i pukotina uslijed razaranja materijala i taloženja korozivskih produkata na površini tijekom izlaganja mediju. Istraživanja su potvrdila da različiti kemijski sastav medija pritom utječe na brzinu degradacije uzorka a time i na morfologiju površine uzoraka [206].

## 5.2. Istraživanja i razvoj primjene magnezija u biomedicinske svrhe

Biomaterijali na bazi magnezija počeli su se značajnije koristiti polovicom dvadesetog stoljeća. Prvi implantati u obliku pločica za fiksiranje kostiju potkoljenice iz čistog magnezija spominju se već 1907. godine [212].

Ključni problem prilikom ugradnje većih implantata iz čistog magnezija ticao se prebrzog otapanja magnezija uslijed kojeg je dolazilo do formiranja velike količine plinovitih nusprodukata koji su uzrokovali labavljenje kontakta implantata i tkiva. Naredna istraživanja na tom području bavila su se prvenstveno usporavanjem razgradnje magnezija u organizmu [213]. Korištenjem različitih legiranih elemenata poput aluminijskog, cinkovog, litijevog, manganskog i cirkonijskog uspjelo se usporiti otapanje magnezija i reducirati negativne posljedice istog. Među navedenima malo je elemenata s dokazanom biološkom netoksičnošću uz istovremeno zadovoljavajuća mehanička svojstva pa su u daljnjim istraživanjima ključnu ulogu dobili upravo oni s najvećom biokompatibilnošću, cink i kalcij.

U posljednjih desetak godina istraživanja se usmjeravaju na nove metode modifikacija i prevlačenja površine u vidu postizanja bolje biokompatibilnosti čistog magnezija [214]. Mogući postupci prevlačenja magnezija uključuju anodizaciju, plazma naštrecavanje, kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD), taloženje sloja kalcij-fosfata dok je najviše istraživano relativno jednostavan i jeftin postupak nanošenja slojeva kalcij-fosfata [215, 216]. Kako bi se osiguralo šire uvođenje magnezija u biomedicinsko područje ključno je provođenje interdisciplinarnog istraživanja koje obuhvaća nekoliko disciplina: znanost o materijalima, korozijsko ponašanje materijala te saznanja o biološkim interakcijama materijala i tkiva.

## 6. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

Cilj eksperimentalnog dijela je razvoj novog titan-magnezij kompozita sa svojstvima dizajniranima za primjenu u proizvodnji implantata.

U vidu potencijalne primjene u biomedicini kao dva ključna zahtjeva za novu vrstu kompozita odabrani su:

- reduciranje modula elastičnosti u odnosu na vrijednosti za titan i Ti-legure koje se trenutno primjenjuju za izradu implantata
- unapređenje oseointegracijskog procesa nakon ugradnje uslijed djelomične površinske biorazgradnje prisutnog magnezija u materijalu u uvjetima biokorozije

### 6.1. Provedba eksperimenta

Tijekom eksperimentalnog dijela provedeno je miješanje i konsolidacija titanovog i magnezijevog praha. Prilikom proizvodnje korišteni su titanov i magnezijev prah koji su podvrgnuti različitim metodama metalurgije praha: hladnom izostatskom prešanju, vrućem jednoosnom prešanju te vrućem ekstrudiranju.

Tijekom izrade uzoraka variran je udio magnezija u kompozitu. Uzroci su nakon konsolidacije laboratorijski ispitani, kako bi se na temelju postignutih svojstava i strukture odredio optimalni sastav kompozita. Ispitivanja koja su se pritom koristila u svrhu karakterizacije uzoraka uključuju statički vlačni pokus, dinamičku analizu mehaničkih svojstava te ispitivanje otpornosti umoru materijala prema normi EN ISO 14801 [224]. Osim mehaničkih svojstava provedena su i ispitivanja s ciljem uvida u biokorozijsko ponašanje dobivenih uzoraka. Provedena je analiza kemijskog sastava kompozita te makro i mikrostrukture kao i mikroanaliza kemijskog sastava putem EDS detektora. Generirani podaci korišteni su u svrhu utvrđivanja povezanosti strukturnih karakteristika sa svojstvima konsolidiranih uzoraka te korekcije tehnoloških parametara u smjeru proizvodnje uzoraka homogene strukture s minimalnim udjelom strukturnih grešaka te maksimalnom postizivom gustoćom.

Cjelokupni eksperimentalni dio iterativne je prirode. Nakon konsolidacije svake grupe uzoraka određenog sastava pristupilo se analizi njegovih svojstava i strukture u svrhu definiranja što povoljnijeg sastava a time i postizanja optimalnih svojstava za biomedicinsku



primjenu. Unutar svake iteracije odabran je optimalni sastav kojeg se u idućoj fazi dodatno ispitivalo te uspoređivalo s novim tipovima uzoraka. Iz tog razloga na kraju ispitivanja svake grupe uzoraka, a prije prelaska na iduću iteraciju ispitivanja, izložena je detaljna analiza dobivenih rezultata.

Navedena ispitivanja provedena su u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu te laboratorijima Instituta za materijale i mehaniku, Slovačke akademije znanosti u Bratislavi, Republika Slovačka.

## **6.2. Odabir prahova za proizvodnju Ti-Mg kompozita**

Ključna faza pripreme proizvodnje titan-magnezij kompozita bila je upravo faza određivanja optimalnih karakteristika prahova titana i magnezija koji će se konsolidirati. Pregledom dostupne literature za konkretan sustav titana i magnezija pronađeno je vrlo malo podataka koji bi se mogli koristiti u svrhe odabira optimalnih karakteristika prahova. U istraživanjima kompozita izrađenog od navedenih komponenti uglavnom se radi o sustavima gdje je dominantna matrica magnezija koju se ojačava česticama titana [217, 218]. Suprotno tome u ovdje izloženom istraživanju omjeri komponenti kompozita su suprotni tj. titan predstavlja dominantnu komponentu. Zbog toga podaci o karakteristikama i udjelima prahova dostupni u literaturi nisu bili primjenjivi za izradu titan-magnezij kompozita tijekom ovog istraživanja.

Obzirom da je cilj ovog istraživanja razvoj titan-magnezij kompozita kojeg će se praktično primjenjivati u vidu biomedicinskih implantata, važno je odabrati lako dostupne prahove titana i magnezija čija je cijena opravdana za konkretnu primjenu. Ključan parametar kod odabira vrste prahova bio je promjer čestica tj. odabir granulacije praha magnezija i titana kojima se postiže povoljan omjer promjera čestica (*eng. relative particle size ratio*). Dostupna istraživanja na području metalurgije praha ukazuju na postojanje maksimalnog relativnog omjera veličine čestica iznad kojeg se ne preporuča ići zbog porasta tendencije nastanka aglomerata čestica jedne vrste, čime se narušava homogenost konačnog materijala [219, 220]. Osim nastanka aglomeracija čestica istih dimenzija također se tijekom konsolidacije mogu javiti problemi s tečenjem materijala uslijed čega može doći do pojave značajnijeg poroziteta u materijalu [221, 222].

### 6.2.1. Odabir Ti-praha

Matrica kompozitnog materijala nositelj je glavnine njegovih mehaničkih svojstava. Ovdje razvijani kompozit posjeduje matricu od titana pa je bilo nužno odabrati odgovarajuću granulaciju titanovog praha. Stoga su u pripremnom dijelu istraživanja odabrane dvije različite granulacije Ti praha (promjeri čestica od 150  $\mu\text{m}$  i 31  $\mu\text{m}$ ) od kojih su izrađeni uzroci iz čistog titana:

- HDH Ti99,4 % < 150  $\mu\text{m}$
- HDH Ti99,4 % < 31  $\mu\text{m}$

Korišteni su prahovi iste čistoće pa je utjecaj iste na taj način eliminiran tijekom daljnje usporedbe prahova. Svojstva polaznih prahova definirana od strane proizvođača KIMET CN prikazana su u tablici 4.

Tablica 4. Karakteristike prahova prije konsolidacije

	<b>PRAH</b> korišten za izradu uzroka	
	<b>Ti99,4 % &lt; 150 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Ti99,4 % &lt; 31 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Sadržaj kisika u prahu prije konsolidacije, w [%]</b>	0,21 $\pm$ 0,002*	0,52 $\pm$ 0,066*
<b>Teoretska gustoća praha, %</b>	98,5 $\pm$ 0,5*	99,9 $\pm$ 0,02*

\*standardna devijacija

U svrhu odabira optimalnog praha za proizvodnju kompozita s metalnom matricom, pristupilo se konsolidaciji uzoraka iz svakog od navedenih prahova, nakon čega se provela karakterizacija njihove strukture i svojstava.

Konsolidacija uzoraka oba tipa titanovog praha provedena je u više faza, redoslijedom postupaka kojim su se proizvodili uzorci u kasnijoj fazi istraživanja. Izrada uzoraka i njihova karakterizacija u ovoj fazi istraživanja provedena je u laboratorijima Instituta za materijale i mehaniku, Slovačke akademije znanosti u Bratislavi.

Prilikom karakterizacije dobivenih uzoraka kao ključni pokazatelj kvalitete konsolidiranih uzoraka odabrana su mehanička svojstva bitna za potencijalnu primjenu u vidu matrice metalnog kompozita. Mehanička svojstva različitih uzoraka dobivenih konsolidacijom titanovih prahova različite granulacije utvrđena su dinamičkom analizom mehaničkih svojstava (*eng. DMA analysis*) na uređaju DMA Q800, proizvođača TA Instruments. Dimenzije uzoraka korištenih za mehaničko ispitivanje su 2,5 mm x 4 mm x 55 mm.

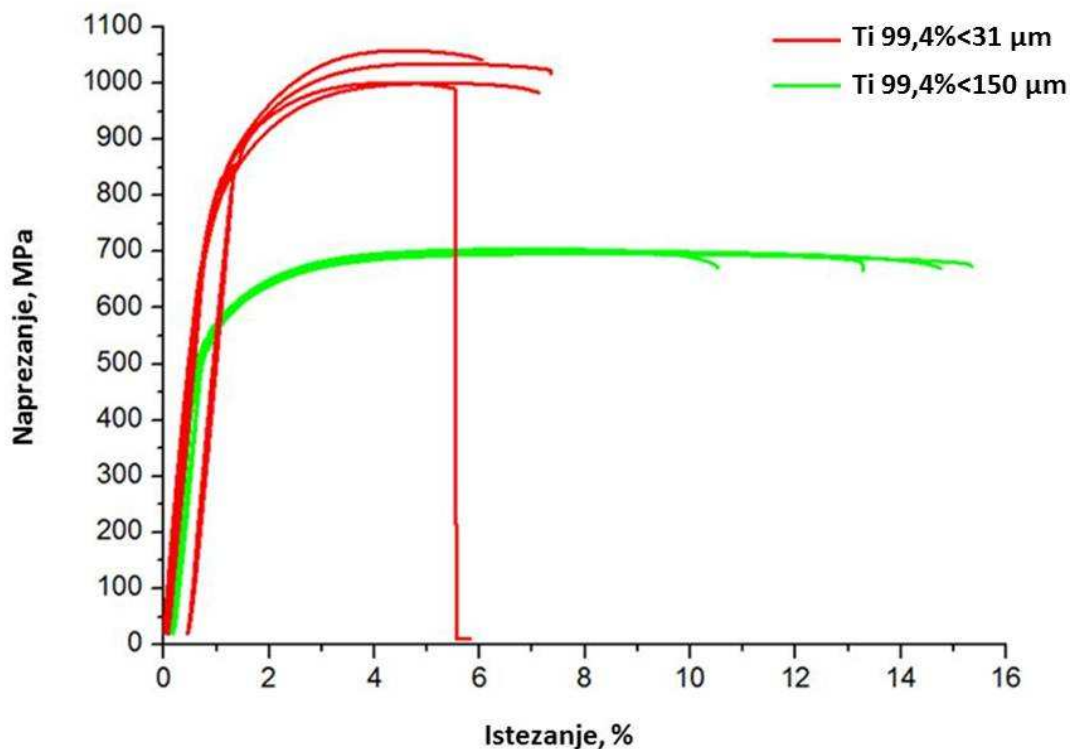
Rezultati karakterizacije mehaničkih svojstava uzoraka konsolidiranih iz odabranih titanovih prahova različite granulacije prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Mehanička svojstva konsolidiranih uzoraka titana

Mehanička svojstva konsolidiranih uzoraka	PRAH korišten za izradu uzroka	
	Ti99,4 % < 150 $\mu\text{m}$	Ti99,4 % < 31 $\mu\text{m}$
Konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2}$ , MPa	512 $\pm$ 11*	768 $\pm$ 20*
Vlačna čvrstoća $R_m$ , MPa	701 $\pm$ 4*	1024 $\pm$ 27*
Istezanje $\epsilon$ , %	13 $\pm$ 2*	5,5 $\pm$ 0,8*
Modul elastičnosti $E$ , GPa	98,6 $\pm$ 1*	99,8 $\pm$ 1*

\*standardna devijacija

Dijagram naprezanje/istezanje za oba uzorka dobiven DMA analizom prikazan je na slici 23.



Slika 23. Dijagram naprežanje/istežanje dobiven za uzorke HDH Ti99,4 % < 150 μm i HDH Ti99,4 % < 31 μm

Na temelju analize mehaničkih svojstava različitih Ti prahova odabran je prah Ti99,4 % < 150 μm s obzirom da su vrijednosti mehaničkih svojstava poput modula elastičnosti i vlačne čvrstoće dobivenih dinamičkom analizom niže a time i sličnije onima koštanog tkiva.

### 6.2.2. Odabir Mg-praha

Kod odabira karakteristika praha magnezija koji predstavlja drugu fazu kompozita, presudan faktor je veličina zrna. Naime pregledom literature s područja biorazgradivih implantata na bazi magnezija, pronađeno je nekoliko istraživanja koja ukazuju na probleme prilikom ugradnje većih volumena čistog magnezija u organizam. Pritom može doći do preintenzivne razgradnje magnezija te oslobađanja veće količine vodika koji može toksično djelovati na biološko tkivo [204, 205].

Osim toksičnog djelovanja, korištenje praha s većim česticama magnezija olakšalo bi njihovo međusobno povezivanje u svojevrsnu mrežu magnezija tijekom konsolidacije, duž cijelog presjeka kompozitnog dijela. U kontaktu s korozivnim medijem moglo bi zbog toga doći do

ubranog odvijanja korozije duž cijelog presjeka implantata a ne isključivo na njegovoj površini, što bi na kraju dovelo do urušavanja strukture kompozita a time i njegovih svojstava.

Miješanje prahova sličnih dimenzija čestica pokazalo se nepovoljnim. S druge strane čestice magnezija ne smiju biti premale u odnosu na titanove u kompozitu s obzirom da bi pritom preveliki omjer veličina čestica komponenti negativno utjecao na tečenje materijala prilikom prešanja, a time i na gustoću konačnog materijala. Istovremeno sklonost nastanku aglomerata manjih čestica magnezija mogla bi narušiti željenu homogenost strukture [221]. Općenito gustoća pakiranja materijala tijekom konsolidacije u velikoj mjeri ovisi o raspodjeli veličine čestica. Šira raspodjela veličine čestica osigurava lakše popunjavanje praznina prilikom pakiranja materijala. Sitnije čestice u tom slučaju popunjavaju praznine između velikih čestica u kontaktu [67]. Nakon što je na temelju analize i karakterizacije odabrana veličina titanovog praha, bilo je moguće odabrati granulaciju magnezijevog praha. Na taj način je za potrebe izrade uzoraka titan-magnezij kompozita odabran atomizirani prah magnezija Mg99,8 %  $d_{50} \sim 31 \mu\text{m}$ . Ovaj prah za razliku od HDH Ti praha posjeduje sitnije čestice sfernog oblika pa se pretpostavlja olakšano tečenje smjese prahova tijekom konsolidacije i popunjavanje prostora između većih i nepravilnih čestica titana. Za proizvodnju svih kompozitnih uzoraka korišteni su prahovi titana i magnezija proizvođača KIMET CN. Tablica 6. daje pregled odabranih prahova za svrhe ovog istraživanja i njihove osnovne karakteristike.

Tablica 6. Konačni odabir prahova za proizvodnju uzoraka

<b>prah</b>	<b>metoda proizvodnje</b>	<b>veličina čestica</b>	<b>oblik čestica</b>
<b>Ti 99,4 %</b>	HDH postupak	150 $\mu\text{m}$	nepravilan
<b>Mg 99,8 %</b>	atomizacija	31 $\mu\text{m} \sim d_{50}$	sferni

### 6.3. Prva iteracija ispitivanja – uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelima magnezija od 30 %, 20 % i 10 %

Nakon odabranih granulacija prahova pristupilo se razmatranju udjela komponenti za izradu kompozitnog materijala u prvoj iteraciji ispitivanja. Dostupna istraživanja izrade Ti-Mg kompozita uglavnom se bave analizom kompozita s magnezijem kao dominantnom

komponentom koju se ojačavalo titanom [217, 218]. Obzirom da je cilj ovog istraživanja usmjeren suprotnim omjerima komponenti u kompozitu, literarni podaci o njihovom optimalnom odnosu nisu bili dostupni. Iz tog razloga prva faza razmatranja parametara proizvodnje uzoraka ticala se definiranja različitih udjela komponenti kompozita. Nužno je stoga bilo utvrditi kriterij za odabir udjela komponenti koji će poslužiti za grubu procjenu optimalnog pojasa udjela magnezija.

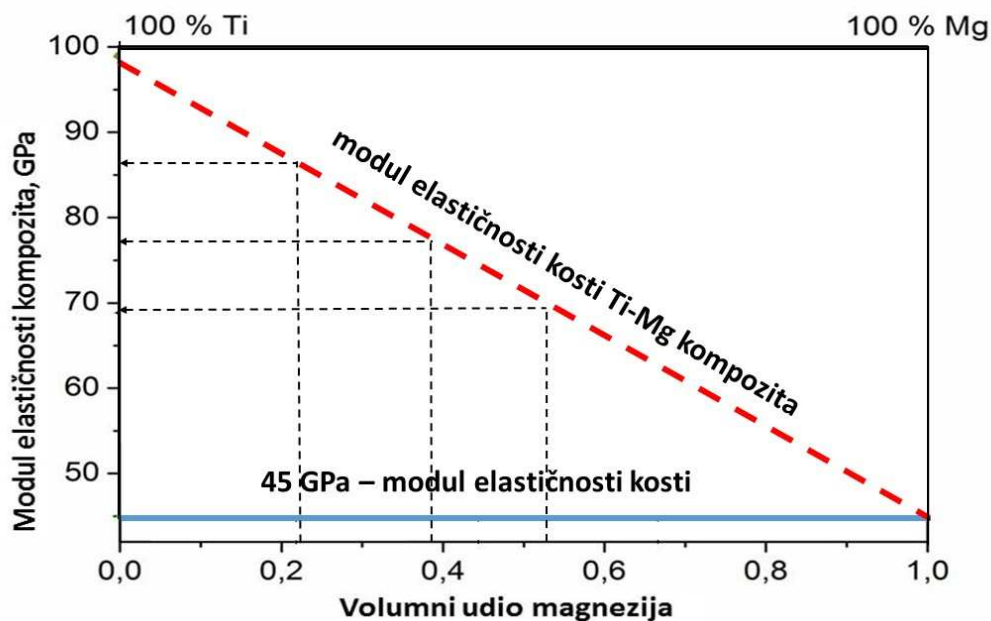
Jedna od funkcija magnezija kao komponente kompozita jest modificiranje mehaničkih svojstava titanove matrice tj. reduciranja njezinog modula elastičnosti. Zbog toga je upravo modul elastičnosti odabran kao ključni kriterij za odabir nekoliko različitih udjela magnezija u kompozitu.

Kako bi se pokrio široki raspon udjela u prvoj fazi ispitivanja, odabrana su tri različita sastava kompozita prikazani u tablici 7. Sastavi su izraženi preko masenih udjela prvenstveno zbog lakšeg preračunavanja tijekom kasnije faze vaganja i miješanja prahova.

Tablica 7. Pregled sastava uzoraka prve iteracije ispitivanja izražen preko masenih i volumnih udjela komponenti

Oznaka uzorka	Maseni udio Mg, $w_{\text{Mg}}$ [%]	Maseni udio Ti, $w_{\text{Ti}}$ [%]	Volumni udio Mg, $\varphi_{\text{Mg}}$ [%]	Volumni udio Ti, $\varphi_{\text{Ti}}$ [%]
<b>Ti30Mg</b>	30	70	52,6	47,4
<b>Ti20Mg</b>	20	80	39	61
<b>Ti10Mg</b>	10	90	22,5	77,5

Na temelju zakona miješanja kao teoretske metode za procjenu modula elastičnosti kompozita konstruiran je dijagram prikazan na slici 24. Dijagram prikazuje ovisnost modula elastičnosti Ti-Mg kompozita o udjelu magnezija u sastavu. Kao dodatna referenca u dijagram je unesen i modul elastičnosti košanog tkiva čijim vrijednostima se želi približiti modulom nove vrste kompozita.



Slika 24. Dijagram ovisnosti modula elastičnosti Ti-Mg kompozita o volumnom udjelu magnezija

U slučaju odabira sastava s masenim udjelima magnezija od 10 %, 20 % te 30 % prikazanih u dijagramu na slici 24. vidljivo je osiguravanje relativno širokog raspona volumnog udjela magnezija, od 22,5 %, 39 % i 52,6 % , a time i postizivih teoretskih modula elastičnosti od 69 GPa do 83 GPa.

Iz tog razloga udjeli komponenti korišteni tijekom prve iteracije ispitivanja predstavljaju orijentacijske vrijednosti u svrhu eksperimentalnog utvrđivanja optimalnog omjera komponenti u kompozitu. Odabrani udjeli magnezija od 30 %, 20 % i 10 % korišteni su u izradi tri vrste uzoraka kompozitnog materijala: Ti30Mg, Ti20Mg i Ti10Mg.

### 6.3.1. Proizvodnja uzoraka Ti30Mg, Ti20Mg i Ti10Mg

#### 6.3.1.1. Odabir parametara konsolidacije uzoraka

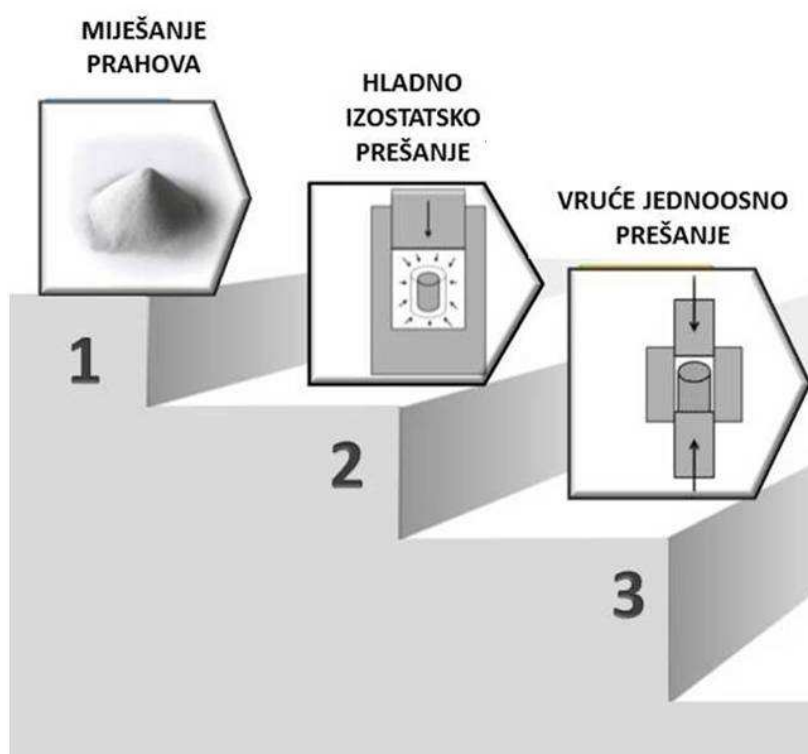
Tijekom planiranja izrade uzoraka navedenih sastava bilo je potrebno definirati sve faze proizvodnog procesa s ciljem dobivanja kompaktnih uzoraka što veće gustoće i što manjeg udjela pora.

Odabir proizvodnih faza proveden je na temelju informacija dostupnih u istraživanjima na području metalurgije praha posebice onima vezanima uz titan kao osnovni materijal

kompozita te nekih preliminarnih istraživanja postupaka za konsolidaciju prahova provedenih na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Nakon detaljne analize dostupnih podataka odabran je proces proizvodnje Ti-Mg kompozita u nekoliko koraka, slika 25:

1. Miješanje prahova
2. Hladno izostatsko prešanje
3. Vruće istosmjerno prešanje

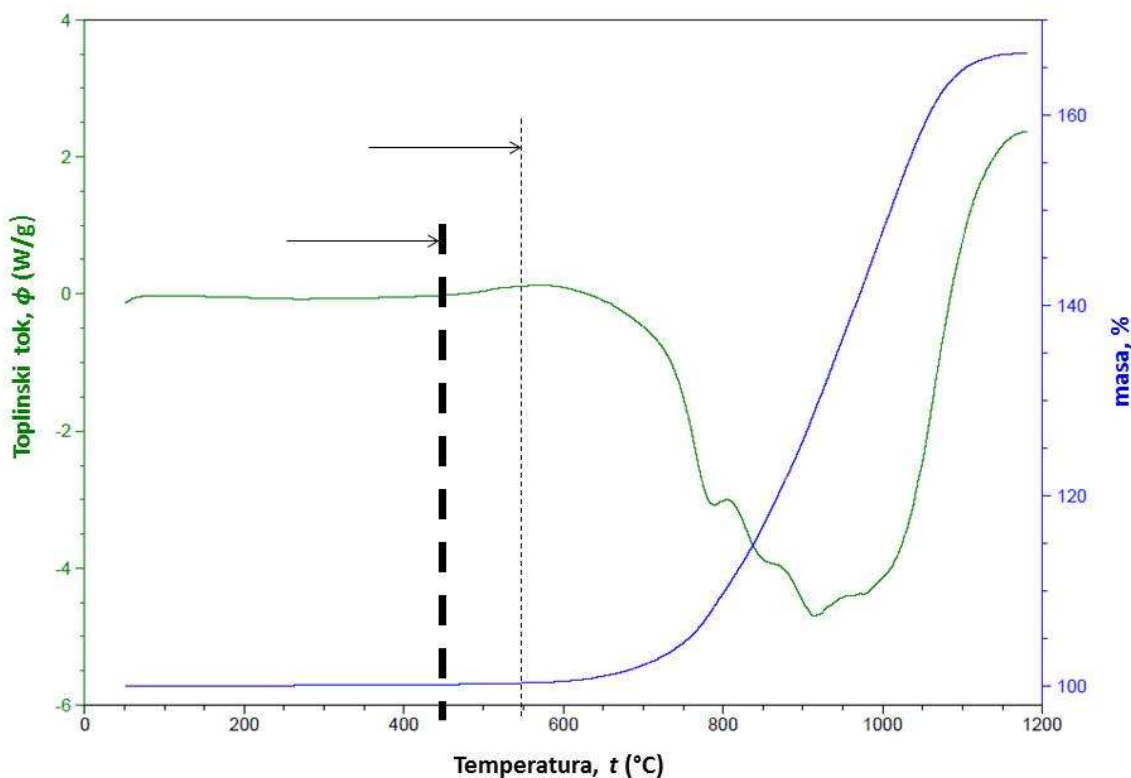


Slika 25. Planirane faze proizvodnje Ti-Mg kompozita

S obzirom na veliku reaktivnost titana s kisikom pri povišenim temperaturama bilo je nužno provesti analizu temperatura na kojima će se provesti prešanje, a da se pritom izbjegne oksidacija titanovog praha. Pojava značajnije oksidacije uzrokovala bi loša svojstva konsolidiranog kompozitnog materijala gdje bi oksidi na površini čestica predstavljali zapreku metalurškom povezivanju čestica prahova. Rezultat toga bio bi nepoželjan visok udio pora i drugih vrsta grešaka u materijalu a time i loša svojstva. Kako bi se utvrdio povoljan raspon temperatura na kojima se može sigurno provesti prešanje kompozitnog materijala provedena je diferencijalna pretražna kalorimetrija i termalna gravimetrijska analiza, DSC-TGA analiza.



Analiza je provedena u uređaju SDT Q600, proizvođača TA Instruments pri Institutu za materijale i mehaniku Slovačke akademije znanosti u Bratislavi. Pritom je analizirano 60,5030 mg HDH Ti99.4 % <150  $\mu\text{m}$  na zraku. Dijagram nastao tijekom navedene analize prikazan je na slici 26.



Slika 26. Dijagram dobiven DSC-TGA analizom

Dijagram dobiven analizom zagrijavanja odabranog titanovog praha Ti99.4 % < 150  $\mu\text{m}$  prikazuje promjenu toplinskog toka i mase u ovisnosti o temperaturi. Uslijed zagrijavanja praha dolazi do promjena toplinskog toka iznad 500 °C i to prema negativnim vrijednostima što ukazuje na odvijanje egzotermne reakcije. S početkom odvijanja egzotermne reakcije zabilježen je porast mase u istom temperaturnom području. Porast mase rezultat je reakcija procesa zagrijanog titanovog praha s plinovima iz okoline, prvenstveno oksidacije. Nastanak oksida pritom pridonosi porastu ukupne mase praha. Generiranjem krivulja promjene mase i toplinskog toka moguće je stoga definirati sigurno temperaturno područje u kojem ne dolazi do oksidacije praha.

Odabrano područje korišteno je tijekom konsolidacijskih postupaka čime se izbjegla pojava oksida na površini čestica. Iz toga razloga za daljnje postupke konsolidacije odabrano je područje temperatura do 500 °C.

Nakon odabranih karakteristika prahova i dozvoljenih procesnih temperatura pristupilo se izradi uzoraka kompozitnog materijala.

#### **6.3.1.2. Miješanje i kapsuliranje prahova**

Ključni zahtjev tijekom ove faze proizvodnje uzoraka bilo je dobivanje što homogenije smjese prahova kako bi se u kasnijim fazama proizvodnje minimizirala mogućnost formiranja aglomerata pojedine vrste praha. U tu svrhu prahove magnezija i titana se u određenom omjeru dodalo u posudu planetarne miješalice u kojoj su se miješali 30 minuta, slika 27.



Slika 27. Postupak miješanja prahova u planetarnoj miješalici

Za potrebe daljnje konsolidacije, smjesa prahova nakon miješanja pažljivo je prenesena u poliuretansku kapsulu čija je funkcija osigurati dimenzije i postojanost oblika sirovca nužnog za daljnje faze konsolidacije. U tu svrhu vrlo je bitno odabrati odgovarajuću tvrdoću poliuretana i izbjegavati oštre kutove kako bi se izbjegla pojava pucanja tijekom prešanja uslijed zareznog djelovanja. Prilikom prijenosa smjese praha posebna pažnja usmjerena je osiguranju homogenosti sastava smjese u spremniku tj. izbjegavanju nastanka aglomeracija pojedine vrste praha. Ultrazvučno miješanje pritom se pokazalo lošim izborom uslijed povećavanja afiniteta nastajanja nakupina čestica istih dimenzija. Iz tog razloga prenošenje praha u kapsulu provedeno je ručno, slika 28.



Slika 28. Prijenos smjese titanovog i magnezijevog praha u poliuretansku kapsulu

Nakon popunjavanja poliuretanske kapsule prahom, provodi se evakuacija zraka iz kapsule u vakuumskoj komori, slika 29. Na taj način minimizira se mogućnost pojave značajnijeg udjela poroziteta u materijalu nakon konsolidacije, koji može nastati uslijed zarobljenog zraka u smjesi prahova. Nakon vakuumiranja kapsule ona se zatvara te se tako sprječava ulazak zraka tijekom daljnjih faza proizvodnje.



Slika 29. Evakuacija zraka iz poliuretanske kapsule u vakuumskoj komori

### ***6.3.1.3. Prva faza konsolidacije prahova – hladno izostatsko prešanje***

U svrhu primarne konsolidacije smjese titanovog i magnezijevog praha korišten je postupak hladnog izostatskog prešanja i to korištenjem hidrauličke preše. Pripremljeni spremnik postavljen je u kalup s hidrauličkim uljem gdje se prešanje provodilo pri sobnoj temperaturi i tlaku od 150 MPa. Prešanje je provedeno pri sili od 423 kN. Postav opreme na kojoj je provedeno opisano hladno izostatsko prešanja prikazana je na slici 30.

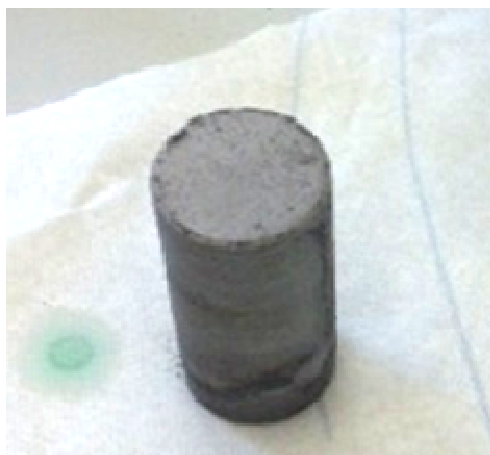


Slika 30. Sklop za hladno izostatsko prešanje (preša i kalup)

Na temelju pripremnih istraživanja utvrđeno je da vrijeme držanja uzorka nakon postignutog tlaka nema značajan utjecaj na kvalitetu konačnog proizvoda. Suprotno tome reduciranje tlaka na kraju postupka predstavlja osjetljivu fazu postupka te se mora odvijati vrlo sporo i pri konstantnoj brzini. Ukoliko se primjenjuje veća brzina rasterećenja sirovca, može doći do pucanja sirovca uslijed potencijalno prenapetosti materijala.

Materijal dobiven ovim postupkom predstavlja sirovac kojeg se u kasnijim fazama obrade podvrgava sekundarnim konsolidacijskim postupcima. Volumni udio pora zabilježen nakon ove faze konsolidacije kreće se između 20 % i 30 % te se može dodatno smanjiti naknadnim vakuumiranjem uslijed kojeg se dodatno reducira udio plinova u materijalu. S obzirom da se u idućim koracima konsolidacije ovakav sirovac ponovo postavlja u kapsulu, bilo ga je nužno

nakon primarne konsolidacije strojno obraditi na željene dimenzije. Izgled sirovca neposredno nakon hladnog izostatskog prešanja prikazan je na slici 31.



Slika 31. Izgled sirovca dobivenog hladnim izostatskim prešanjem

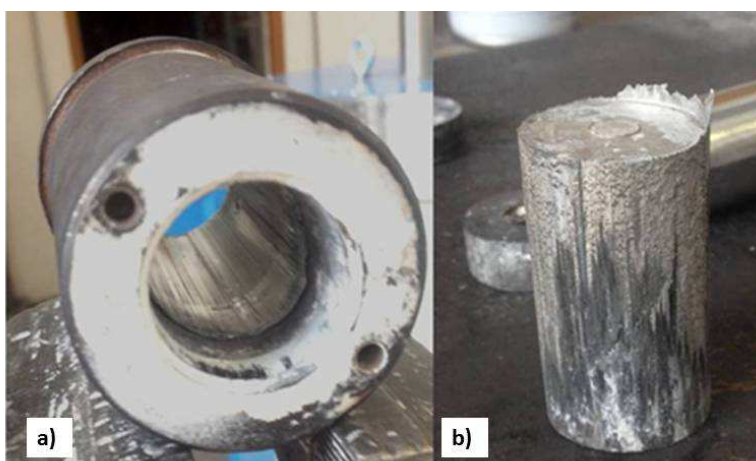
#### ***6.3.1.4. Druga faza konsolidacije – vruće jednoosno vakuumsko prešanje***

Tijekom drugog konsolidacijskog koraka korišteno je vruće jednoosno prešanje. Ova relativno jednostavna i ekonomična metoda pokazala se prikladnom za dodatnu konsolidaciju sirovca. Tijekom jednoosnog prešanja sirovac dobiven hladnim izostatskim prešanjem ponovno se kapsulirao, ovaj put u aluminijsku kapsulu, te se ponovno prešao ovaj put pri povišenoj temperaturi u vakuumu. Prešanje se odvijalo uslijed djelovanja dva žiga u suprotnom smjeru, duž jedne osi. Prije umetanja u kapsulu, na sirovac je nanesen sloj borovog nitrida u spreju, kako bi se onemogućila adhezija sirovca i materijala kapsule tijekom prešanja. Osim toga ovaj sloj predstavlja i dodatnu antioksidacijsku zaštitu.

Kalup za ovu fazu konsolidacije smješten je na istoj preši kao i onaj za hladno izostatsko prešanje pa je za prijelaz s jednog na drugi korak konsolidacije bilo potrebno samo translirati prihvata s žigom u traženi položaj. S obzirom da se ova faza odvija pri povišenoj temperaturi, bilo je nužno koristiti vakuumsku zaštitu kako bi se spriječila oksidacija uslijed velikog afiniteta titana prema kisiku pri povišenim temperaturama. Tlak kapsule nakon evakuacije zraka iznosio je između 50 Pa i 100 Pa te je posljedica prisutnosti manje količine plinova zarobljenih u sirovcu.

Za potrebe ove faze prešanja korištena je sila od 300 kN. Nakon uspostave vakuuma kalup se polako zagrijavao na temperaturu od 475°C, a tlak se dizao do 425 MPa. Na toj temperaturi i tlaku uzroci su prešani u periodu od 12 h. Parametri procesa koji su se pritom računalno pratili su: temperatura, tlak i sila prešanja.

Iako su prahovi tijekom ove faze konsolidacije naizgled u potpunosti konsolidirani njihove čestice još uvijek nisu u potpunosti povezane. Kalup u kojem je provedeno prešanje te izgled uzorka nakon vrućeg vakuumskog prešanja prikazan je na slici 32.



Slika 32. Vruće vakuumsko prešanje uzorka: a) kalup u kojem je provedeno o prešanje, b) izgled uzorka nakon vađenja iz kalupa

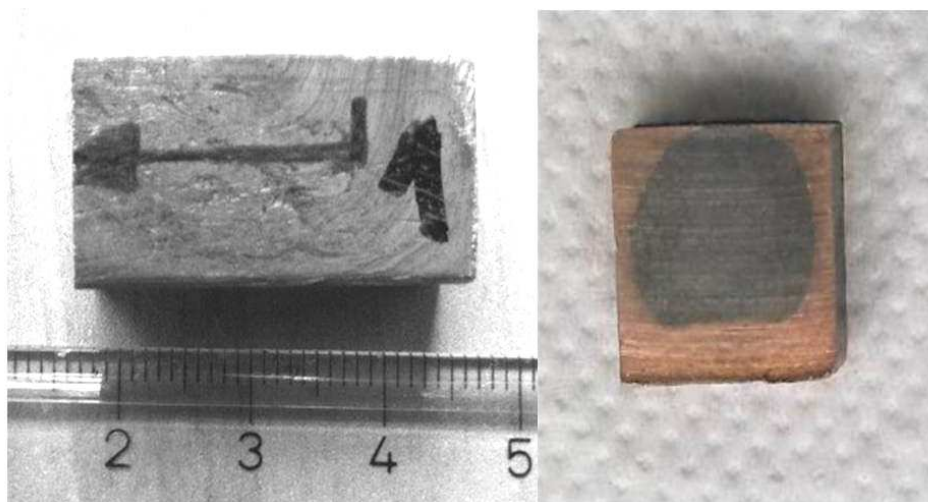
### 6.3.2. Karakterizacija uzoraka Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg

Nakon izrade uzoraka sastava navedenih u tablici 9., pristupilo se karakterizaciji njihove strukture i svojstava kako bi se utvrdilo oko kojega od odabranih udjela treba dodatno varirati sastav u vidu postizanja optimalnih svojstava. Pritom je posebna pažnja posvećena zadovoljavanju svih ključnih zahtjeva definiranih na početku ovog istraživanja s naglaskom na potencijalnu primjenu u biomedicini. Postizanje kompromisa između reduciranja modula elastičnosti uz zadržavanje nužne čvrstoće i povoljnih biokorozivskih svojstava predstavljaju stoga ključne kriterije za selekciju optimalnog od tri navedena sastava.

Uzorci Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg proizvedeni su prethodno opisanim slijedom postupaka: miješanje prahova, hladno izostatsko prešanje te vruće vakuumsko prešanje. Detalj proizvodnje koji je različit za ovu skupinu uzoraka jest korištenje kalupa s kvadratnim



presjekom kanala u kojem je provedeno vruće prešanje. Iz tog razloga uzorci nisu cilindričnog već kvadratnog poprečnog presjeka, dimenzija 12 mm x12 mm. Prilikom vrućeg prešanja ove grupe uzoraka korištena je bakrena kapsula vidljiva u poprečnom presjeku, na slici 33. koju se prije ispitivanja strojnom obradom uklonilo.



Slika 33. Izgled uzorka Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg nakon konsolidacije












#### **6.3.2.1. Korozijsko ispitivanje uzoraka Ti30Mg, Ti20Mg, Ti10Mg**

Kako bi se ispitalo korozijsko ponašanje kompozitnog materijala različitih sastava bilo je potrebno pripremiti uzorke. Priprema uzoraka sastojala se od:

- izrezivanja uzoraka iz konsolidiranog materijala
- odstranjivanja kapsule strojnom obradom
- brušenja i poliranja uzoraka
- čišćenja površine uzoraka.

Uzorci su izrezani na mikro-rezalici Accuta 2 uz vodeno hlađenje kako bi se spriječile strukturne promjene uslijed zagrijavanja. Prilikom odstranjivanja bakrene kapsule posebna pažnja je posvećena temeljitom uklanjanju bakrenog sloja kako bi materijal uzorka bio u potpunosti izložen djelovanju medija. Nakon odvajanja od kapsule površina uzoraka podvrgnuta je brušenju u više koraka (brusni papiri oznake 500, 1000 i 2000). Na kraju su svi uzorci temeljito očišćeni u ultrazvučnoj čistilici, u alkoholu.

Uzroci za analizu mikrostrukture pripremljeni su prema uputama za pripremu titanovih legura. Priprema je provedena u nekoliko faza: izrezivanje uzoraka, zalijevanje u polimernu masu, brušenje i poliranje. Parametri pojedine faze pripreme uzoraka prikazani su na slici 34. Uzorci su kemijsko-mehaničko polirani koloidnim silikatima i 30 % otopinom vodikova peroksida.

BRUŠENJE				POLIRANJE		
Korak		PG	FG 1	Korak		PG
	Površina	SiC papir, #320	MD - Largo		Površina	MD - Chem
	Suspenzija		DiaPro Allegro / Largo		Suspenzija	OP - S
	Lubrikant	Voda			okretaji u minuti	150
	Okretaji u minuti	300	150		Sila [N]	35 po uzorku
	Sila [N]	25 po uzorku	30 po uzorku		Vrijeme	5 - 10 min
	Vrijeme	Po potrebi	5 min			

Slika 34. Parametri metalografske pripreme uzoraka

Prije korozijskog ispitivanja na pripremljenim uzorcima provedena je analiza mikrostrukture s ciljem uvida u raspodjelu i veličinu čestica magnezija u kompozitu. Kao metoda kojom se analiziralo ponašanje materijala u uvjetima korozije odabrana je metoda elucije kojom se pratilo otpuštanje magnezijevih iona u destiliranoj vodi. U drugom djelu karakterizacije materijala provedena je analiza mikrostrukture pomoću svjetlosnog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa kako bi se utvrdile moguće promjene u strukturi materijala uslijed otapanja magnezija.

Ispitivanje korozijskog ponašanja Ti-Mg kompozita različitih sastava provedeno je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno u identičnim uvjetima za sva tri tipa uzoraka : Ti10Mg, Ti20Mg, Ti30Mg. Nakon utvrđivanja početne mase svakog uzorka na analitičkoj vagi uzorci su uronjeni u vlastite epruvete u 10 ml destilirane vode. Voda iz epruvete analizirana je u unaprijed definiranim vremenskim razmacima i to redom nakon 7, 14, 21, 28, 35, 42 te 49 dana.



Analiza destilirane vode u navedenim vremenskim intervalima provedena je na atomskom apsorpcijskom spektrometru Shimadzu AA – 6800, slika 35.



Slika 35. Analiza uzoraka vode na atomskom apsorpcijskom spektrometru Shimadzu AA – 6800 [225]

S obzirom da su uzorci bili različitih dimenzija bilo je nužno utvrditi njihove točne dimenzije i na taj način dobiti uvid u ukupnu površinu koja je bila u kontaktu s destiliranom vodom. Dimenzije pojedinih uzoraka i njihova ukupna površina prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Dimenzije uzoraka za korozijsko ispitivanje [225]

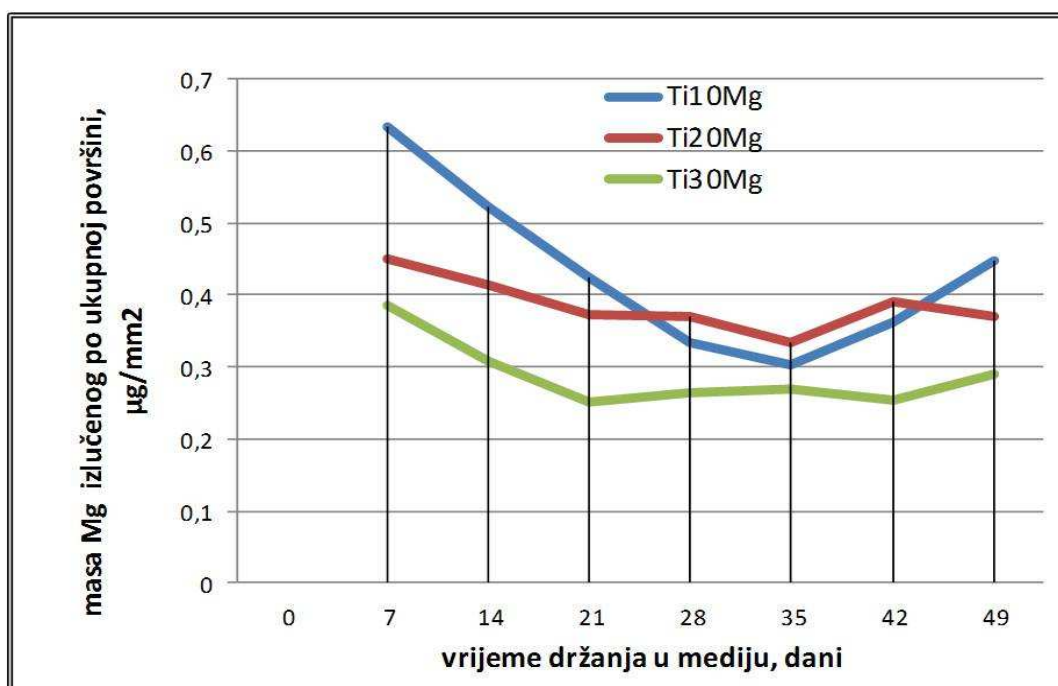
UZORAK	DIMENZIJE UZORAKA			Ukupna površina uzorka, mm <sup>2</sup>
	stranica a, mm	stranica b, mm	stranica c, mm	
Ti10Mg	3,1	4,8	5,2	111,92
Ti20Mg	7,3	6	1,8	135,48
Ti30Mg	7,4	7,6	3,2	208,48

Praćenjem elucije magnezijevih iona iz uzoraka titan-magnezij kompozita dobivene su vrijednosti izlučenog magnezija po jedinici površine prikazane u tablici 9.

Tablica 9. Masa izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzoraka tijekom razdoblja od 49 dana [225]

	vrijeme ispitivanja	Ti10Mg	Ti20Mg	Ti30Mg
masa izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka, $\mu\text{g}/\text{mm}^2$	7	0,6335	0,4504	0,3850
	14	0,5221	0,4145	0,3071
	21	0,4238	0,3737	0,2501
	28	0,3353	0,3715	0,2654
	35	0,3038	0,3340	0,2698
	42	0,3616	0,3897	0,2552
	49	0,4490	0,3691	0,2902

Na slici 36. prikazan je dijagram promjene količine izlučenih iona po ukupnoj površini uzorka u ovisnosti o trajanju izlaganja destiliranoj vodi.

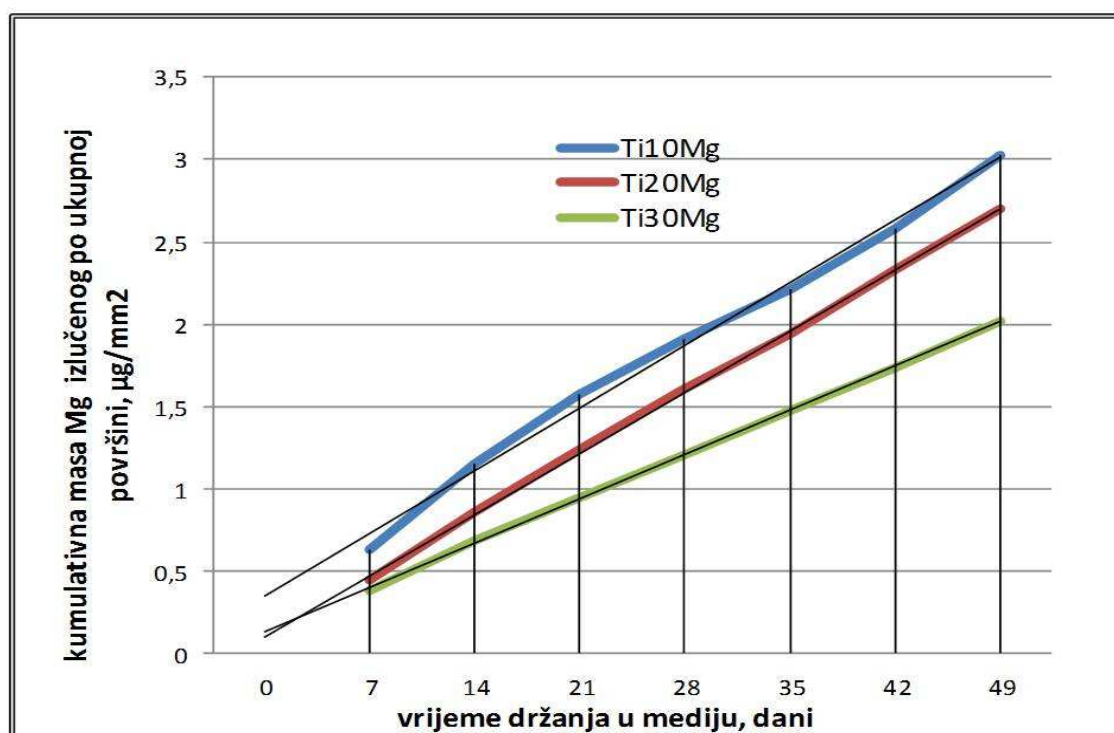


Slika 36. Tijek promjene mase izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka tijekom izlaganja destiliranoj vodi u razdoblju od 49 dana [225]

Kako bi se postigao uvid u tijek samog procesa otapanja magnezija kreiran je kumulativni prikaz podataka u tablici 10. na temelju kojeg je konstruiran graf na slici 37.

Tablica 10. Kumulativno prikazani podaci o masi izlučenog magnezija svakog uzorka svedenih na jedinicu površine [225]

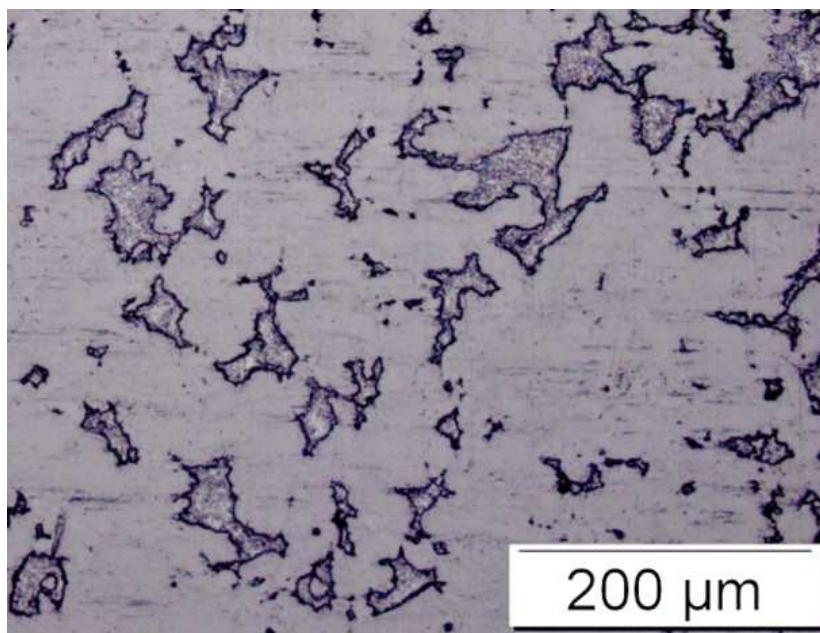
	vrijeme ispitivanja	Ti10Mg	Ti20Mg	Ti30Mg
kumulativna masa izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka, $\mu\text{g}/\text{mm}^2$	7	0,6335	0,4504	0,3850
	14	1,1556	0,8649	0,6912
	21	1,5794	1,2386	0,9422
	28	1,9147	1,6101	1,2076
	35	2,2185	1,9441	1,4774
	42	2,5801	2,3338	1,7326
	49	3,0291	2,7029	2,0228



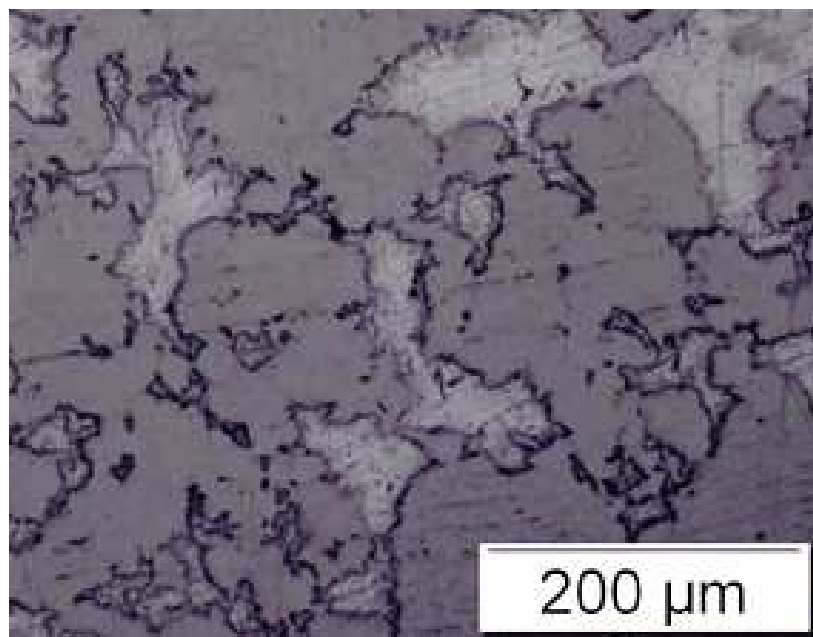
Slika 37. Prikaz kumulativne promjene mase izlučenog magnezija po ukupnoj površini uzorka tijekom izlaganja destiliranoj vodi u razdoblju od 49 dana [225]

### **6.3.2.2. Analiza mikrostrukture uzoraka Ti-Mg kompozita s 30, 20 i 10 wt.% Mg**

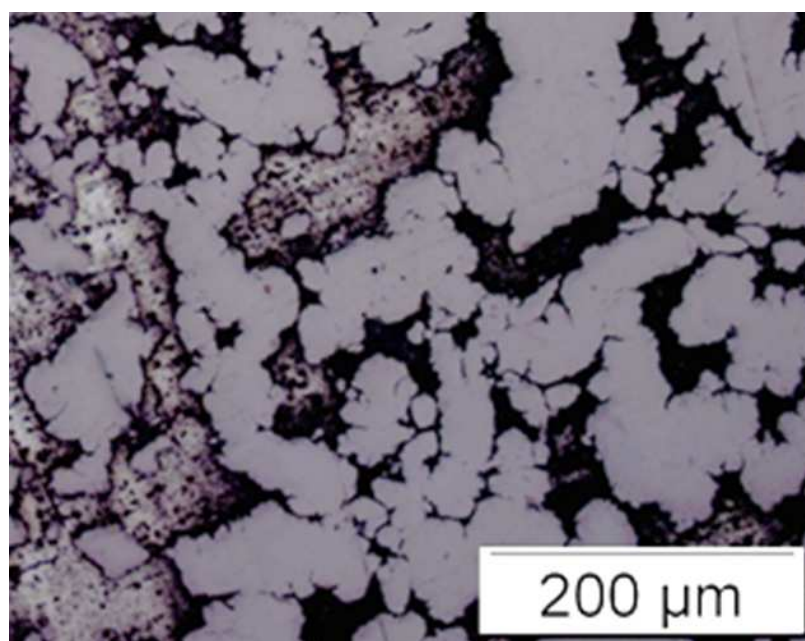
U svrhu praćenja promjena mikrostrukture uslijed izlaganja uzoraka Ti10Mg, Ti20Mg, i Ti30Mg djelovanju destilirane vode provedena je analiza mikrostrukture prije i nakon korozijskog ispitivanja. Mikrostrukturna analiza provedena je u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na skenirajućem elektronskom mikroskopu, SEM model TESCAN VEGA 5136 MM te na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS GX51. Uzorci su metalografski pripremljeni prema proceduri za ovu vrstu materijala. Slike 38-40. prikazuju mikrostrukturu uzoraka prije korozijskog ispitivanja dobivenu na svjetlosnom mikroskopu.



Slika 38. Mikrostruktura uzorka Ti10Mg – početno stanje

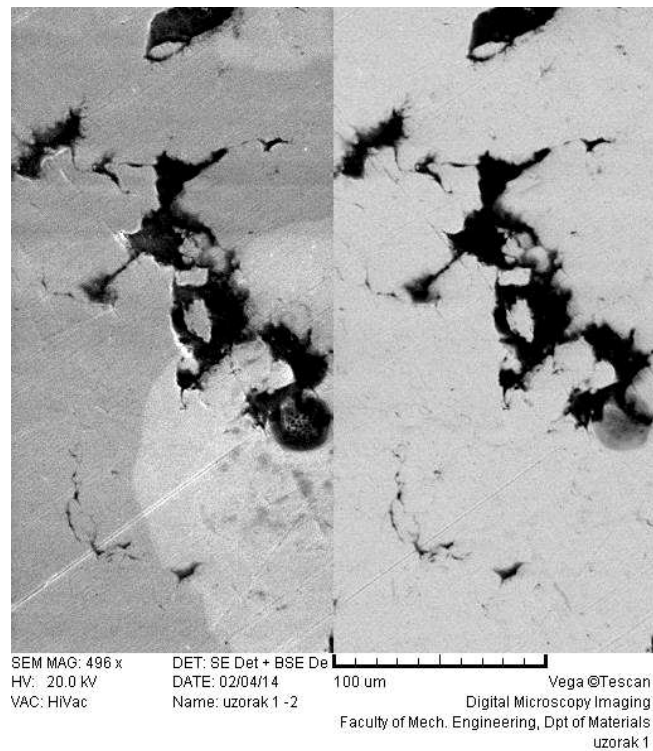


Slika 39. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg – početno stanje

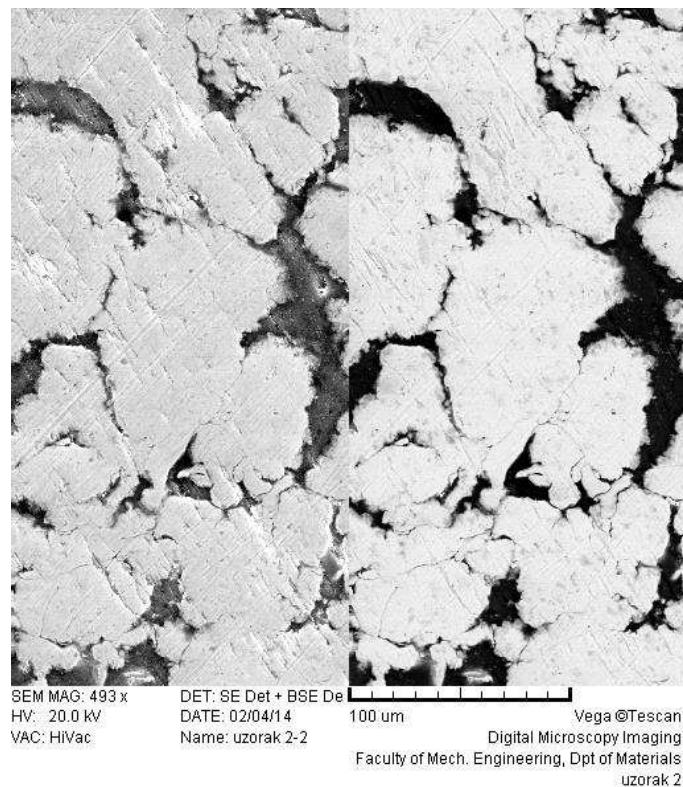


Slika 40. Mikrostruktura uzorka Ti30Mg – početno stanje

Slike 41 - 43 prikazuju mikrostrukture uzoraka u početnom stanju dobivene analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

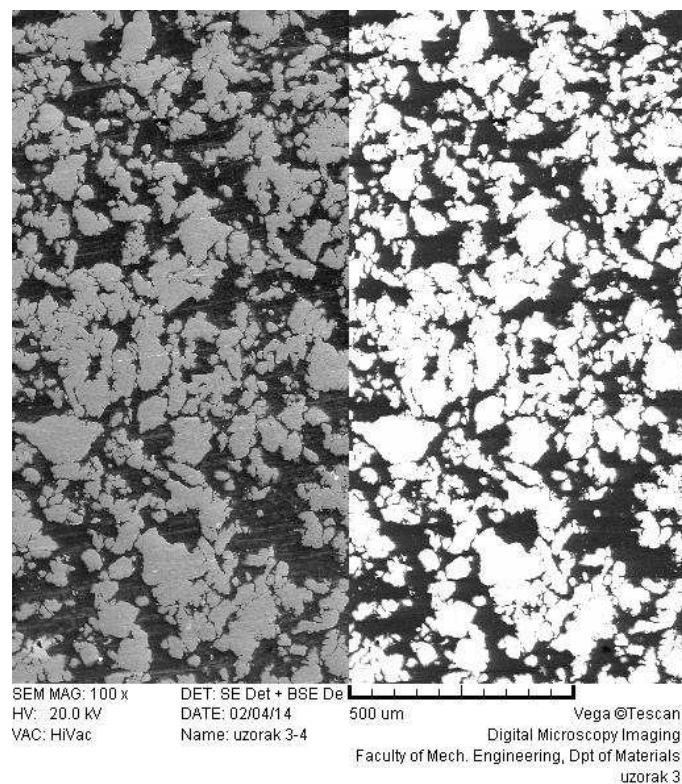


Slika 41. Mikrostruktura uzorka Ti10Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor [225]



Slika 42. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor [225]





Slika 43. Mikrostruktura uzorka Ti20Mg na SEM-u, početno stanje, SE i BSE detektor [225]

Prije početka korozijskog ispitivanja na uzorcima je izmjerena tvrdoća HV5 i mikrotvrdoća pojedinih faza prema Vickersu. Rezultati dobivenih vrijednosti prikazani su u tablicama 11 i 12.

**Tablica 11.** Srednja vrijednost tvrdoće uzoraka [225]

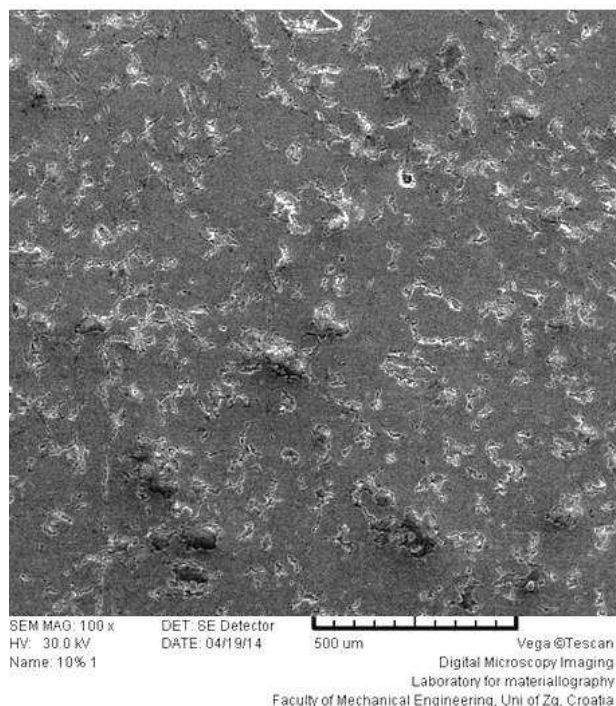
uzorak	Ti10Mg	Ti20Mg	Ti30Mg
tvrdoća, HV5	129	86	67

**Tablica 12.** Srednja vrijednost mikrotvrdoće faza [225]

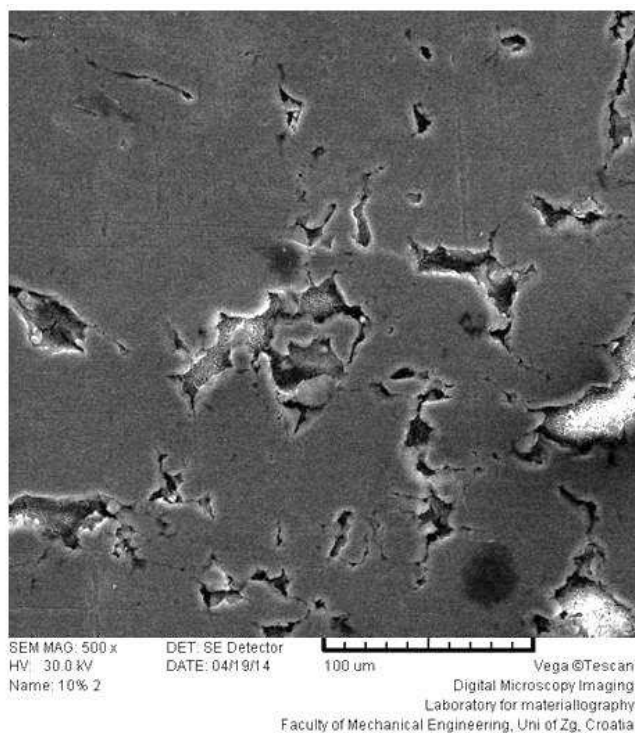
faza	Ti	Mg
mikrotvrdoća, HV0,1	167	62

Kako bi se utvrdile promjene u strukturi uzoraka nakon izlaganja destiliranoj vodi u razdoblju od 49 dana provedena je mikrostrukturna analiza površine uzoraka na skenirajućem

elektronskom mikroskopu (slike 44-50) te analiza strukture u poprečnom presjeku na svjetlosnom mikroskopu (slike 52-57).

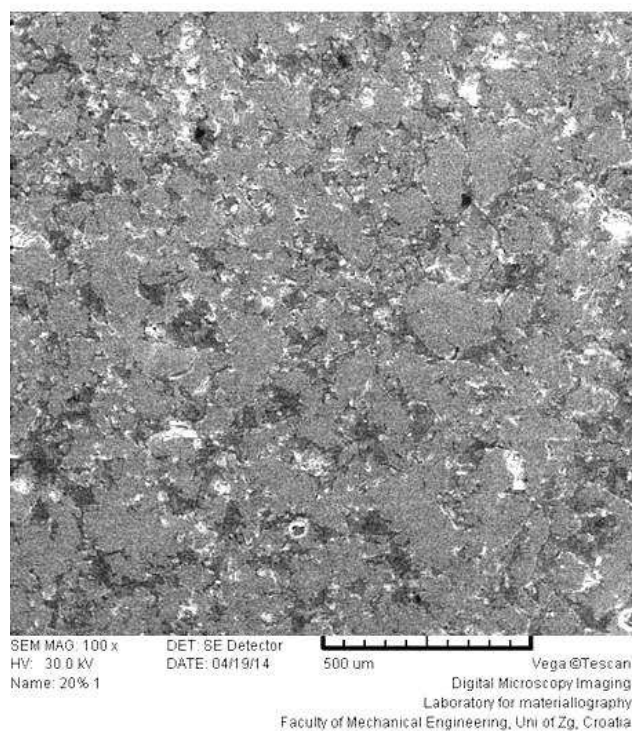


Slika 44. Površina uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja

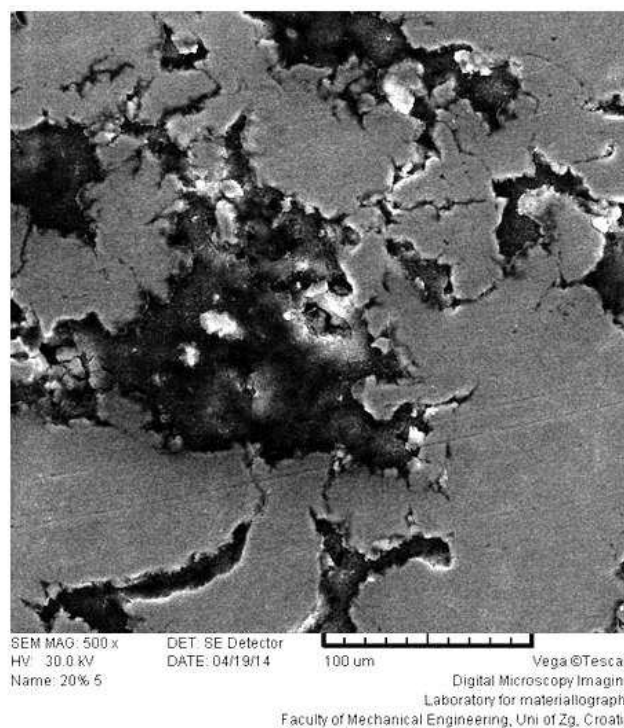


Slika 45. Detalj površine uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje [225]

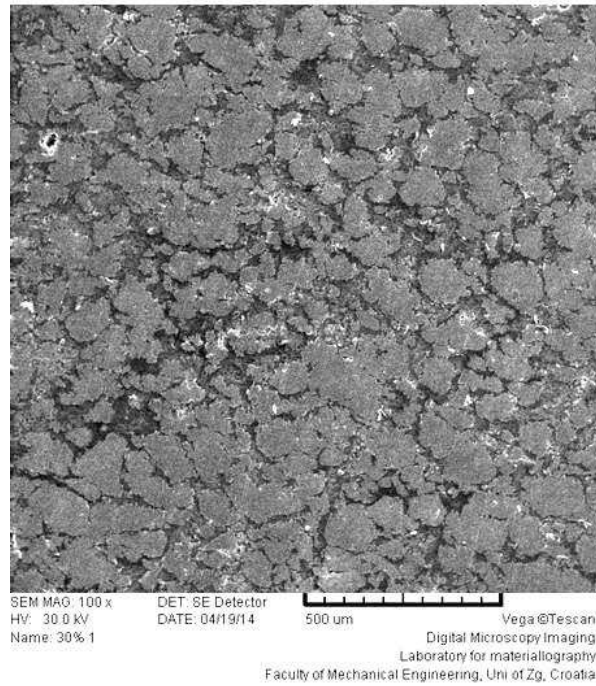




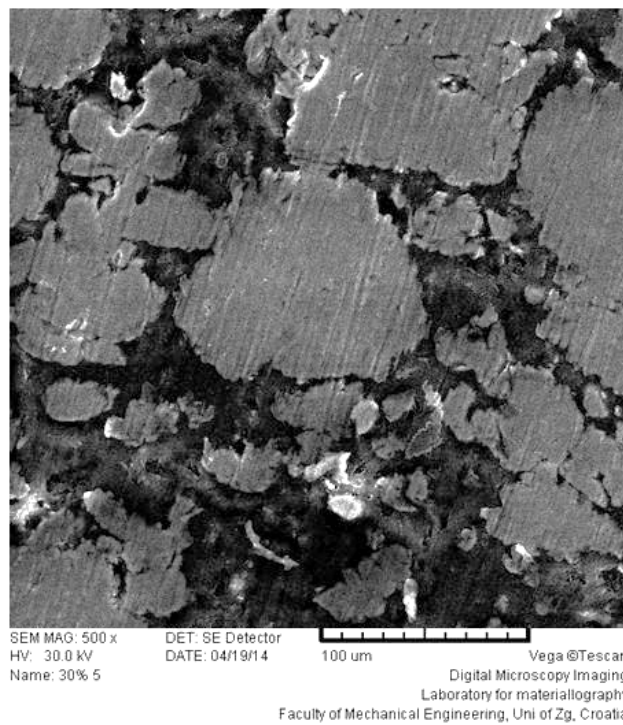
Slika 46. Površina uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja



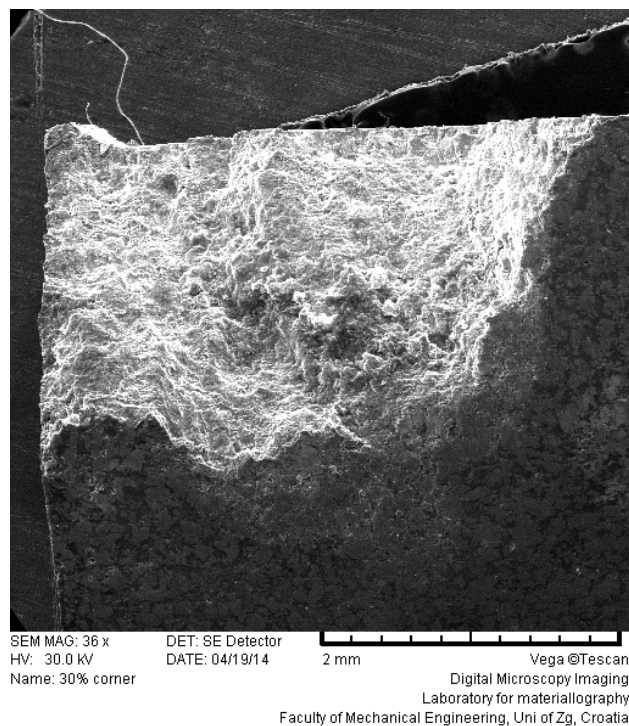
Slika 47. Detalj površine uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje [225]



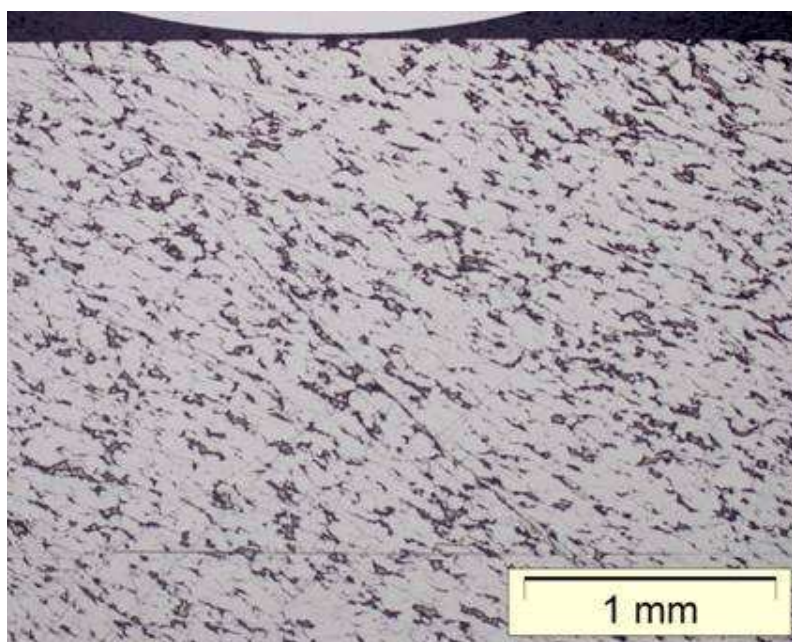
Slika 48. Površina uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja



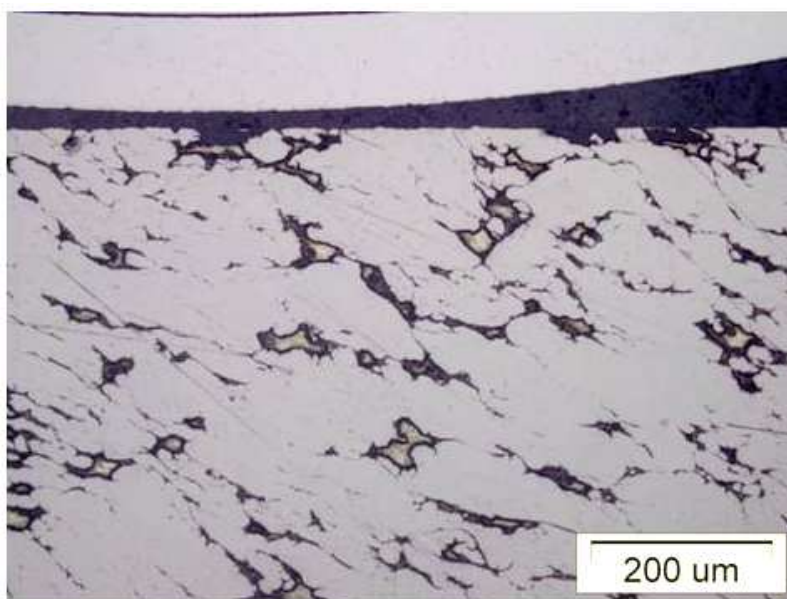
Slika 49. Detalj površina uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja [225]



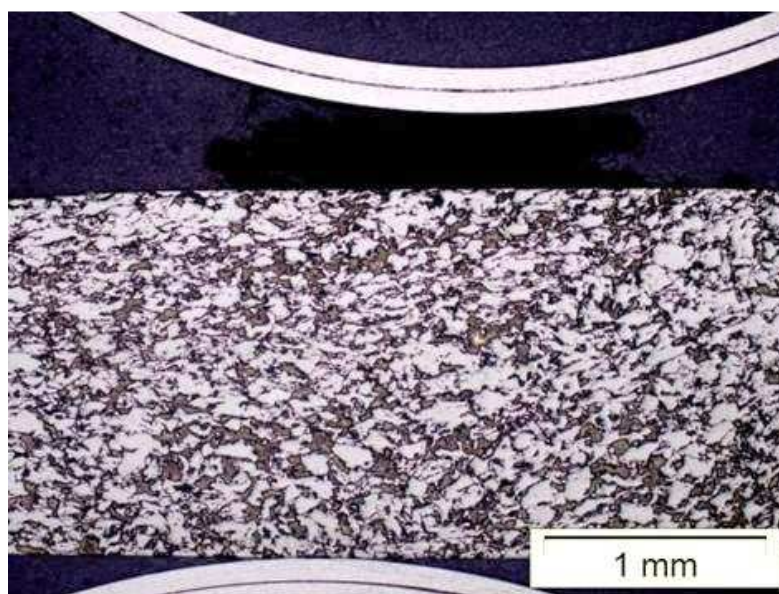
Slika 50. Detalj – razoren vrh uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja [225]



Slika 51. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja [225]

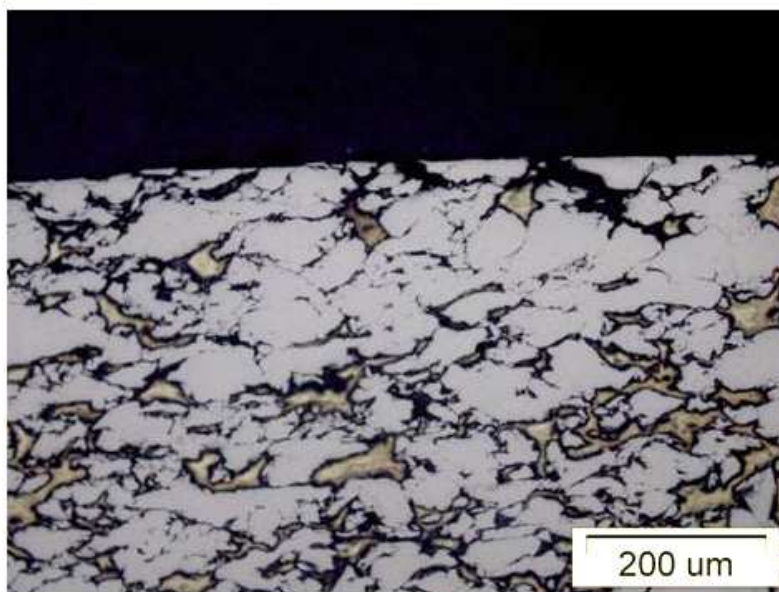


Slika 52. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti10Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje [225]



Slika 53. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja [225]

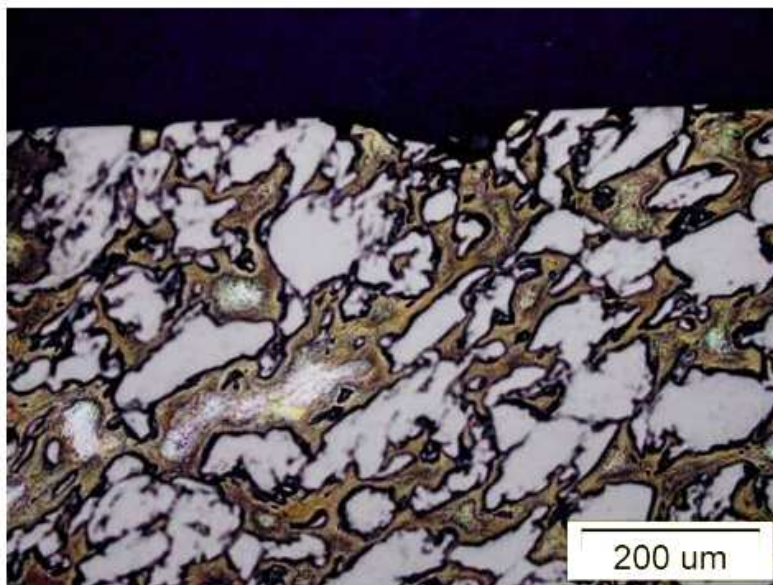




Slika 54. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti20Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje [225]



Slika 55. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja [225]



Slika 56. Mikrostruktura poprečnog presjeka uzorka Ti30Mg nakon korozijskog ispitivanja, veće povećanje [225]

### 6.3.3. Analiza rezultata prve iteracije ispitivanja

Uzorci Ti30Mg, Ti20Mg i Ti10Mg u prvoj iteraciji ispitivanja analizirani su kako bi se omogućilo konvergiranje ka optimalnom udjelu magnezija u kompozitu. Analizirana je njihova mikrostruktura i ponašanje u uvjetima korozije.

Analizom kumulativne količine izlučenog magnezija po uzorcima vidljiv je gotovo linearan tijek mase izlučenog magnezija po jedinici površine za sva tri tipa uzoraka. Ono što je zanimljivo prilikom usporedbe ova tri uzorka jest količina izlučenog magnezija u istom periodu. Naime, kao što je prikazano grafom na slici 36. u prvih 21 dan usporedbom elucije magnezija kod svih uzoraka vidljivo je da je ona najizraženija kod uzorka s  $w_{\text{Mg}} = 10\%$ , dok je najmanja kod uzorka s  $w_{\text{Mg}} = 30\%$ . Unutar tog perioda izlučivanje magnezija kontinuirano se smanjuje/uspoređuje kod sva tri uzorka. Kod sva tri uzorka vrijednosti otopljenog magnezija u prvih sedam dana su ujedno i najviše vrijednosti tijekom cijelog perioda ispitivanja. Nakon 49 dana intenziteti otapanja magnezija pojedinih uzoraka međusobno su jednakom odnosu kao i u početnom periodu ispitivanja, najveći je zabilježen za uzorak Ti10Mg a najmanji za uzorak Ti30Mg.

Analiza elucije magnezija u destiliranoj vodi ukazuje na njegovo najintenzivnije otapanje za uzorak gdje se nalazi u najmanjem udjelu, Ti10Mg. Razlog tome je velika razlika elektrokemijskog potencijala elemenata od kojeg se sastoji, titana i magnezija. Titanov elektropotencijal puno je pozitivniji u uspoređi s magnezijevim koji je općenito jedan od metala s najnižim elektrokemijskim potencijalom. Razlika elektrokemijskih potencijala u sustavu Ti-Mg iznosi 1610 mV [223]. U uzorku Ti10Mg u uspoređbi s uzorkom Ti30Mg, maseni udio magnezija je 3 puta manji. Ukoliko se maseni udjeli preračunaju u volumne, volumni dio magnezija u uzorku Ti10Mg iznosi 22,5 %, dok u uzorku Ti30Mg iznosi 52,6 %. Znatna razlika u volumnom udjelu magnezija očito ima ključan utjecaj na ponašanje uzoraka tijekom korozije. Kod Ti10Mg uzorka gdje je udio magnezija puno manji u odnosu na titan, elektrokemijska pozitivnost titana kao iznimno dominantne komponente u sastavu odgovorna je za uzrokovanje jakih struja a time i vrlo jake elektrokemijske korozije magnezija. Ta se korozija manifestirala kao intenzivno otpuštanje magnezija u destiliranoj vodi. Kod uzorka Ti30Mg dominacija elektropozitivnijeg titana manja je uslijed povećanog udjela magnezija pa je stoga i elucija magnezija manje izražena nego kod uzorka Ti10Mg i Ti20Mg.

Analizom mikrostrukture površine i poprečnog presjeka uzoraka na svjetlosnom i elektronskom mikroskopu također su utvrđene znatne razlike. Prije početka ispitivanja mikrostruktura dobivena na svjetlosnom mikroskopu prikazana na slikama 38 - 40 pri jednakom povećanju odgovara očekivanjima s obzirom na razlike u sastavima uzoraka tj. različitom udjelu magnezija u sastavu materijala. Također je vidljiva relativno homogena struktura bez prisutnih izraženih aglomeracija pojedine komponente te bez značajnijeg poroziteta. Mikrostrukture površine uzoraka prije korozijskog ispitivanja prikazane su na slikama 41-43 te se također razlikuju ovisno o udjelu magnezija. Kod uzorka Ti10Mg vidljiv je manji udio Mg faze na površini i unutar titanove matrice. Kod uzorka Ti20Mg vidljiva je veća gustoća raspodjele magnezijeve faze u strukturi te se na nekim mjestima vidi njena djelomična umreženost. Kod uzorka Ti30Mg utvrđena je najveća gustoća raspodjele Mg faze te njena potpuna umreženost. Nakon korozijskog ispitivanja provedena je mikrostrukturna analiza površine uzoraka na skenirajućem elektronskom mikroskopu te analiza mikrostrukture u poprečnom presjeku sva tri uzorka. Slike 46, 48 i 50 prikazuju stanje površine uzoraka nakon ispitivanja korozije. Na sva tri uzorka na dijelovima strukture gdje je prisutna Mg faza vidljivo je djelomično ili potpuno otapanje iste. Kod uzorka Ti30Mg uočena je znatno odlomljavanje vrha uzorka na jednom mjestu prikazano na slici 50.

U poprečnom presjeku utvrđeno je važno obilježje mikrostrukture koje također može utjecati na ponašanje materijala tijekom korozije. Kao što je vidljivo na slikama 51-56, u poprečnom presjeku uzoraka vidljiv je porast gustoće raspodjele magnezijeve faze ovisno u njegovom udjelu u kompozitu. Kod uzroka Ti30Mg vidljivo je formiranje mreže Mg faze duž poprečnog presjeka materijala. Tendencija za formiranje takve mreže manja je pri manjim udjelima magnezija u titanovoj matrici što je vidljivo na primjeru uzorka s masenim udjelom magnezija od 10 % gdje su prisutne faze Mg na većem razmaku čime je i otežano njihovo umrežavanje.

Navedeno umrežavanje Mg faze predstavlja potencijalnu opasnost za nekontroliranu degradaciju dijelova materijala ukoliko se izlože djelovanju korozivnog medija što bi svakako bio slučaj tijekom ugradnje u ljudski organizam, gdje sve prisutne tekućine posjeduju određeni korozijski potencijal uslijed prisutnosti iona klora. Pritom bi se moglo očekivati nekontrolirano propagiranje korozije u unutrašnjost materijala omogućeno upravo prethodno opisanom mrežom Mg faze. Ovakvo odvijanje degradacije magnezija moglo bi ozbiljno narušiti postojanost ugrađenog dijela. S druge strane tendencija razvoju kompozitnog biomaterijala kod kojeg se želi postići selektivno otapanje magnezija isključivo na površini, uz zadržavanje što veće gustoće u jezgri materijala, navodi na zaključak da bi odabir manjeg udjela magnezija bio logičan izbor u vidu postizanja unaprijed traženih svojstava. Sve navedeno ukazuje na sastav s 10 % Mg kao optimalan u usporedbi s uzorcima s 20 % Mg i 30 % Mg.

#### **6.4. Druga iteracija ispitivanja - uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelima magnezija od 10 % i 5 %**

Tijekom prve iteracije ispitivanja utvrđeno je da je u vidu kontroliranog odvijanja korozije, povoljan manji udio magnezija u sastavu kompozitnog materijala. U prvoj grupi uzoraka u tom smislu najbolji se pokazao uzorak s masenim udjelom od 10 % magnezija. Kako bi se utvrdilo da li dodatno reduciranje udjela magnezija doprinosi biokompatibilnosti materijala tj. njegovoj sklonosti površinskoj degradaciji koja uzrokuje određenu poroznost površine te time omogućava povoljan tijek oseointegracije nakon ugradnje materijala u organizam, za izradu uzoraka u drugoj iteraciji ispitivanja odabrana su dva nova sastava kompozita prikazani u tablici 13.

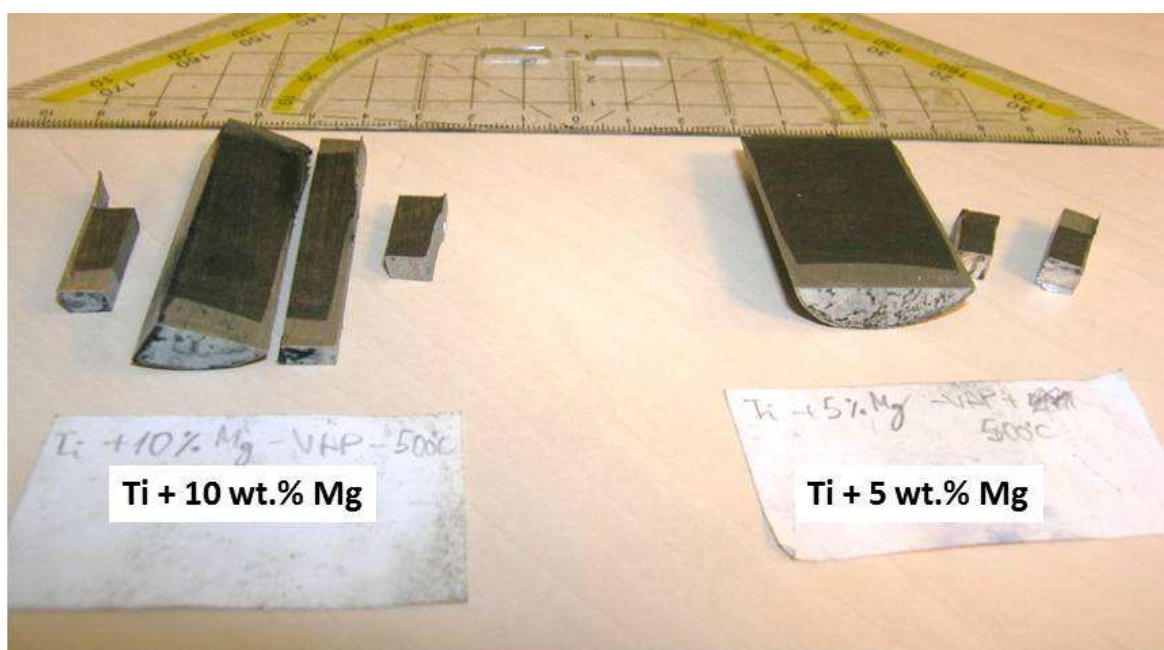


Tablica 13. Pregled oznaka i sastava uzoraka u drugoj iteraciji ispitivanja

Oznaka uzorka	Maseni udio Mg, $w_{\text{Mg}}$ [%]	Maseni udio Ti, $w_{\text{Ti}}$ [%]	Volumni udio Mg, $\varphi_{\text{Mg}}$ [%]	Volumni udio Ti, $\varphi_{\text{Ti}}$ [%]
<b>Ti10MgII</b>	10	90	22	78
<b>Ti5MgII</b>	5	95	12	88

Uzorci Ti10MgII i Ti5MgII proizvedeni su istim slijedom i parametrima postupaka proizvodnje kao i uzorci prve iteracije ispitivanja koji se sastoji od prethodno navedenih faza miješanja i konsolidacije. S obzirom da se sastav s 10 % Mg tijekom analize svojstava i strukture u prvoj iteraciji ispitivanja pokazao najpovoljnijim njegova su svojstva u drugoj iteraciji ispitivanja dodatno analizirana.

Kako bi se dodatno utvrdilo da li je ovakav sastav optimalan te da li dodatno reduciranje udjela magnezija u kompozitnom materijalu povoljno utječe na željena svojstva, kao drugi tip uzoraka odabran je onaj s 5 % magnezija. Izgled uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII u poprečnom presjeku nakon konsolidacije prikazan je na 57.

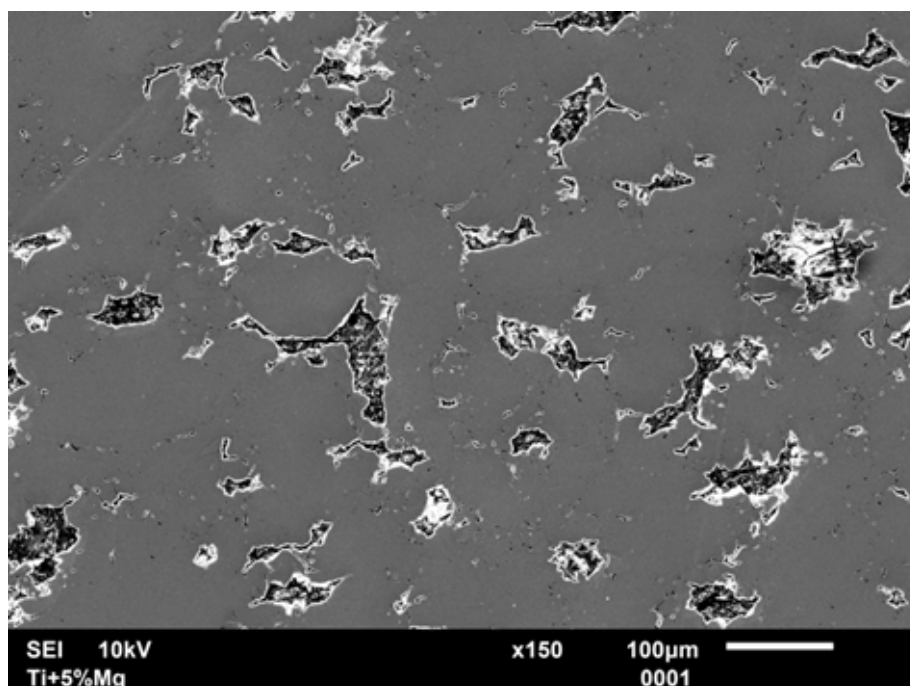


Slika 57. Uzorci Ti10MgII i Ti5MgII nakon konsolidacije

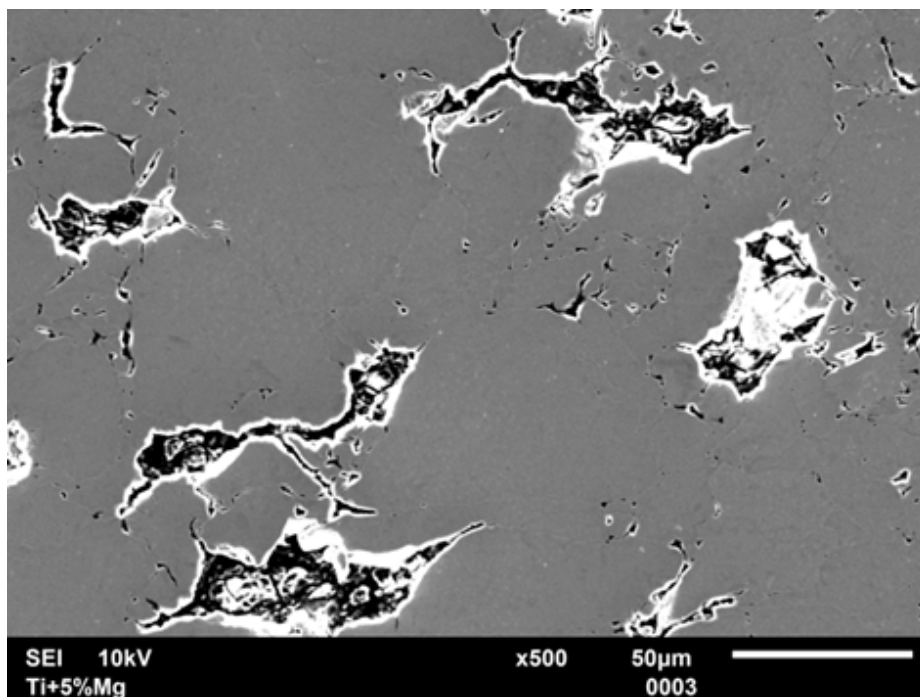
#### 6.4.1. Analiza mikrostrukture uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII

U svrhu mikrostrukturne karakterizacije ove grupe uzoraka, uzorci s 10 % i 5 % magnezija metalografski su pripremljeni u skladu s procedurom za ovu vrstu materijala na isti način kao i uzorci u prvoj iteraciji ispitivanja.

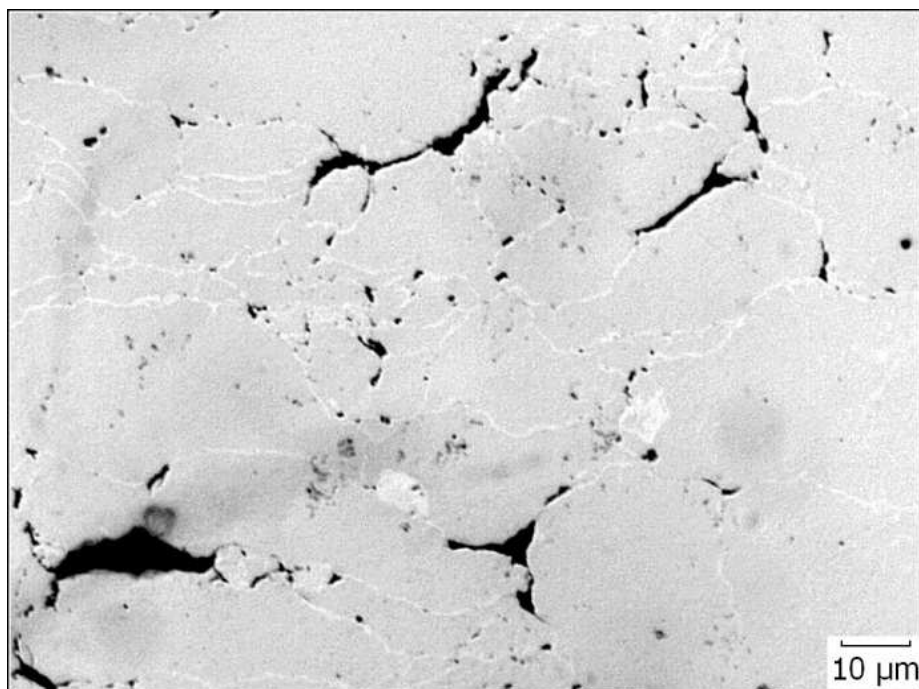
Na slikama 58. i 59. prikazana je mikrostruktura uzoraka Ti5MgII u poliranom stanju te u nagriženom stanju na slici 60. Na slikama 61. i 62. prikazana je struktura uzorka Ti10MgII u poliranom te u nagriženom stanju na slici 63.



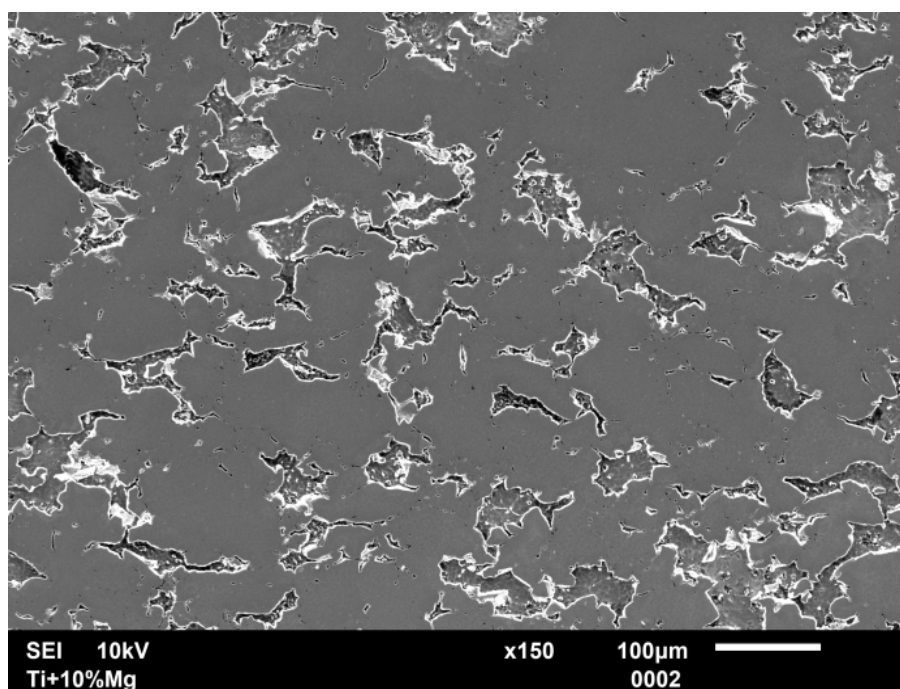
Slika 58. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII u poliranom stanju



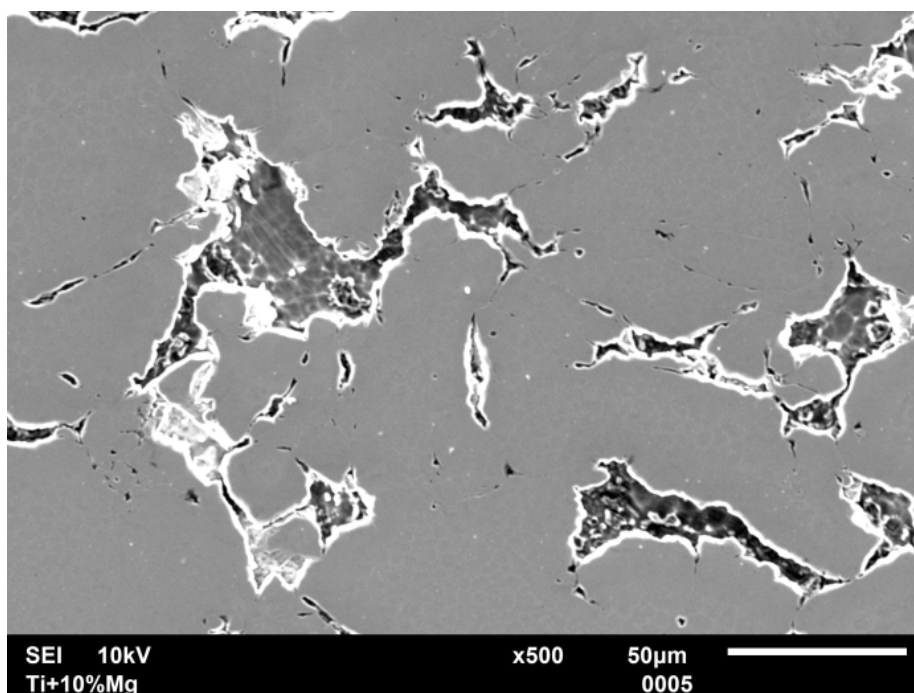
Slika 59. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII u poliranom stanju, veće povećanje



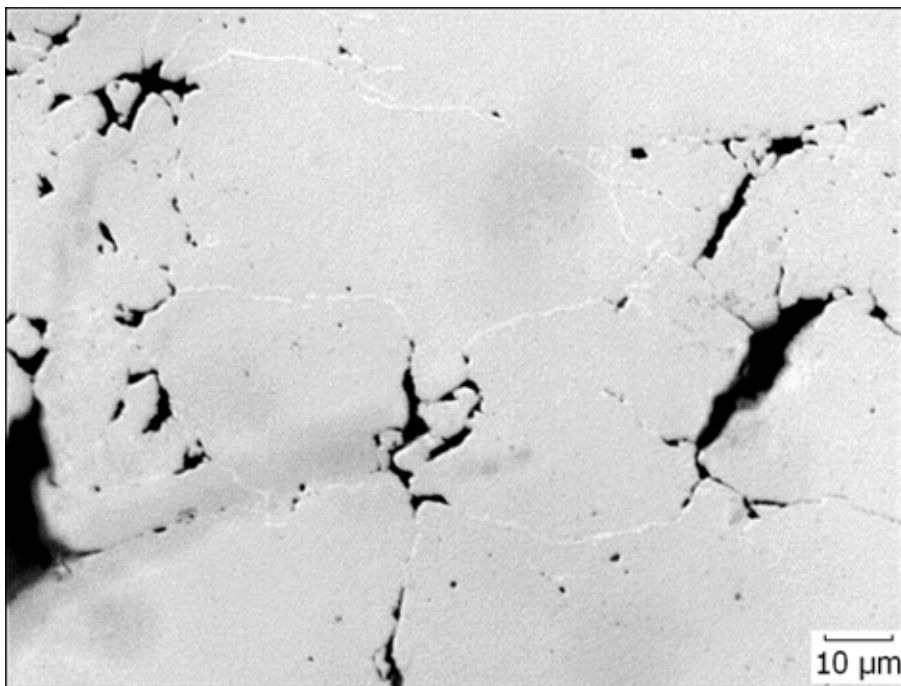
Slika 60. Mikrostruktura uzorka Ti5MgII, nagrižen u octenoj kiselini



Slika 61. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII u poliranom stanju



Slika 62. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII u poliranom stanju, veće povećanje



Slika 63. Mikrostruktura uzorka Ti10MgII, nagrizanje u octenoj kiselini

Analiza mikrostrukture ukazuje na homogenost strukture uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII. U poliranom stanju vidljiva su uniformno raspoređena zrna magnezija u titanovoj matrici te nisu detektirana područja s izraženim aglomeratima magnezija. Pri većim povećanjima vidljiv je manji udio sitnih pora jednake veličine i udjela neovisno o sastavu uzorka. Također nije zabilježena prisutnost nikakvih signifikantnih grešaka u materijalu poput pukotina ili većeg poroziteta.

Osim mikrostrukturnih karakteristika dobivenih analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu, određena je i gustoća te poroznost uzoraka Arhimedovom metodom. Njihove srednje vrijednosti prikazane su u tablici 14.

Tablica 14. Rezultati određivanja gustoće i poroznosti uzoraka u drugoj iteraciji

Uzorak	Gustoća, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Udio pora, $\varphi_p$ [%]
Ti5MgII	4,15	0,44
Ti10MgII	3,83	1,32

#### 6.4.2. Elektrokemijsko ispitivanje uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII

U svrhu detaljnijeg ispitivanja biokorozivnog ponašanja materijala u uvjetima sličnima onima prisutnim u ljudskom organizmu provedeno je ispitivanje elektrokemijskih svojstava uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII. Ova faza ispitivanja posebno je bitna u svrhu utvrđivanja korozivnog ponašanja materijala s 5 % Mg koje se u prethodnim korozivnim ispitivanjima nije provelo. Uzorci su ispitivani pri temperaturi od 36 °C u 0,9 % otopini NaCl. Provedena su dva tipa elektrokemijskog ispitivanja:

- elektrokemijsko DC ispitivanje
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS

Uzorci sastava Ti5MgII i Ti10MgII, izrezani su na tražene dimenzije tako da ukupna površina uzorka izložena djelovanju medija iznosi 1 cm<sup>2</sup>. Nakon izrezivanja uzorci su zaliveni u polimernu masu na način da je osiguran kontakt s elektrodom te izloženost površine materijala mediju u iznosu od 1 cm<sup>2</sup>. Prije ispitivanja uzorci su brušeni kako bi se postigla kvaliteta obrade N6, tj. maksimalno odstupanje profila  $R_{\max} = 2,5 \mu\text{m}$ . Fizikalna i kemijska svojstva prikazana su u tablici 15.

**Tablica 15.** Svojstva materijala na kojima su provedena elektrokemijska ispitivanja

Uzorak	$w_{\text{Mg}}$ [%]	$w_{\text{Ti}}$ [%]	$E_w$ , [g]	$\rho$ , [g/ cm <sup>3</sup> ]
Ti10MgII	10	90	22,765	4,15
Ti5MgII	5	95	23,351	1,32

Gdje su:  $E_w$  – ekvivalentna masa, g te  $\rho$  - gustoća, g/cm<sup>3</sup>

##### 6.4.2.1. Elektrokemijsko DC ispitivanje

Elektrokemijsko ispitivanje provedeno je prema normi ASTM G5-94 u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Pritom je korišten uređaj Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E uz primjenu SoftCorr III programskog paketa, slika 64.



Slika 64. Uređaj za elektrokemijsko ispitivanje Potentiostat/Galvanostat, Model 273 EG&E

Referentne vrijednosti mjerene su na zasićenoj kalomel elektrodi poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Korozijski potencijal  $E_{kor}$  određen je putem mjerenja promjene potencijala u trajanju od 2400 s. Izmjerena vrijednost na kraju ispitivanja uzeta je kao korozijski potencijal. Korištenjem vanjskog izvora radnu elektrodu se polarizira na potencijal od  $\pm 250$  mV u odnosu na korozijski potencijal te se bilježi struja odziva. Navedenim mjerenjima moguće je dobiti Tafelov dijagram koji prikazuje ovisnost struje u logaritamskom mjerilu u ovisnosti o nametnutom potencijalu.

Ekstrapolacijom linearnih dijelova krivulja polarizacije anode (+ 250 mV u odnosu na  $E_{kor}$ ) i katode (- 250 mV u odnosu na  $E_{kor}$ ) dobiven je logaritam gustoće korozijske struje  $j_{kor}$ . Prema normi ASTM G5-94 brzina korozije se može iz Tafelova dijagrama izračunati prema jednadžbi:

$$V_{kor} = \frac{0,13 \times j_{kor} \times E_w}{\rho} \quad (16)$$

Gdje je  $\rho$  – gustoća,  $j_{kor}$  – gustoća korozijske struje te  $E_w$  – ekvivalentna masa uzorka.

Na slici 65. prikazana je elektrokemijska ćelija u kojoj je provedeno elektrokemijsko ispitivanje.





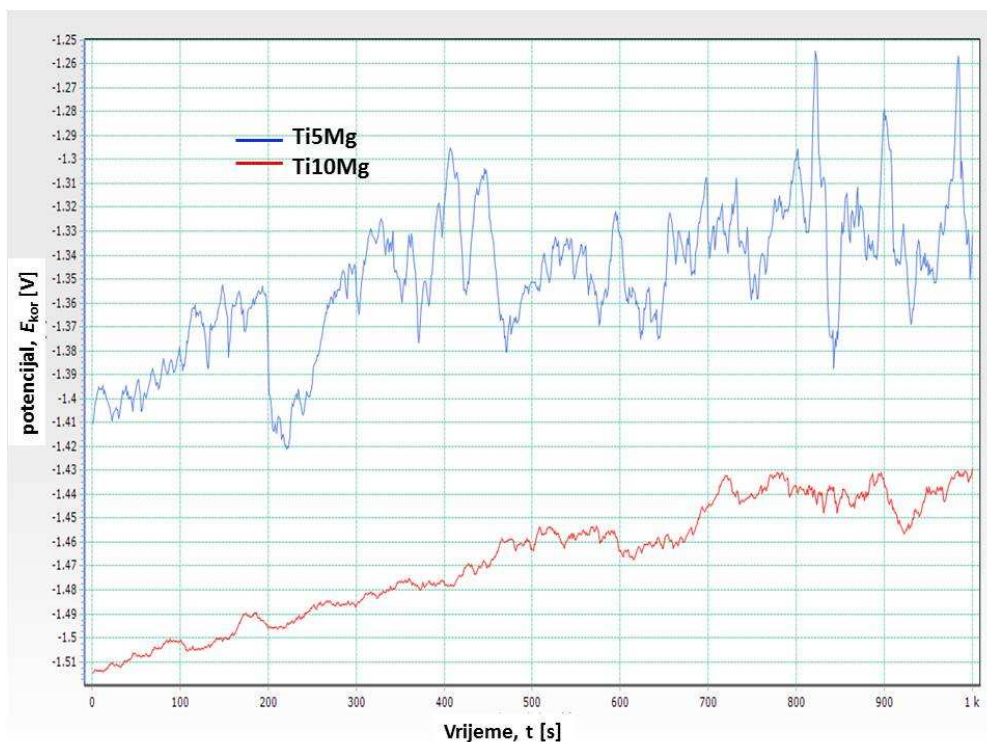
Slika 65. Elektrokemijska ćelija

#### ***6.4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Mott Schottky analiza***

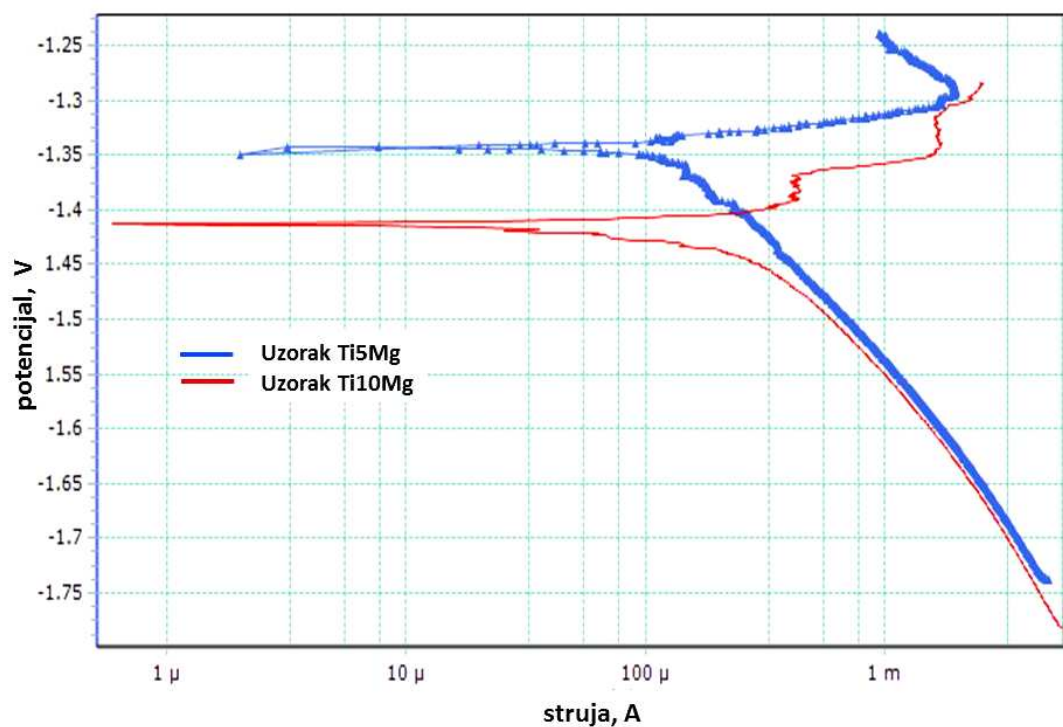
U svrhu dobivanja informacija o prirodi pasivnih slojeva na površini uzoraka te njihovog djelovanja u vidu poluvodiča provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Navedena metoda koristi izmjeničnu struju te mjeri impedanciju pri konstantnoj frekvenciji kao funkciju nametnutog izmjeničnog napona. Mjerenje je provedeno pri amplitudi od 10 mV i frekvenciji od 100 Hz. Na ovaj način može se doći do informacija o elektrokemijskim parametrima površine uzorka/radne elektrode poput formiranja određenih vrsta pasivnih filmova.

Nakon provedenog elektrokemijskog ispitivanja metodom kvazi – potencijostatske polarizacije i Tafelove ekstrapolacije dobivene su vrijednosti brzine korozije  $v_{kor}$ , korozijskog potencijala  $E_{kor}$  prema Kalomel zasićenoj elektrodi (ZKE) te gustoća korozijske struje  $j_{kor}$  za uzorke Ti10MgII i Ti5MgII. Generirane su krivulje elektrokorozijskog potencijala u otvorenom krugu, slika 66. te Tafelove krivulje za oba uzorka prikazane su na slici 67.





Slika 66. Elektrokorozijski potencijal uzoraka u ovisnosti o vremenu



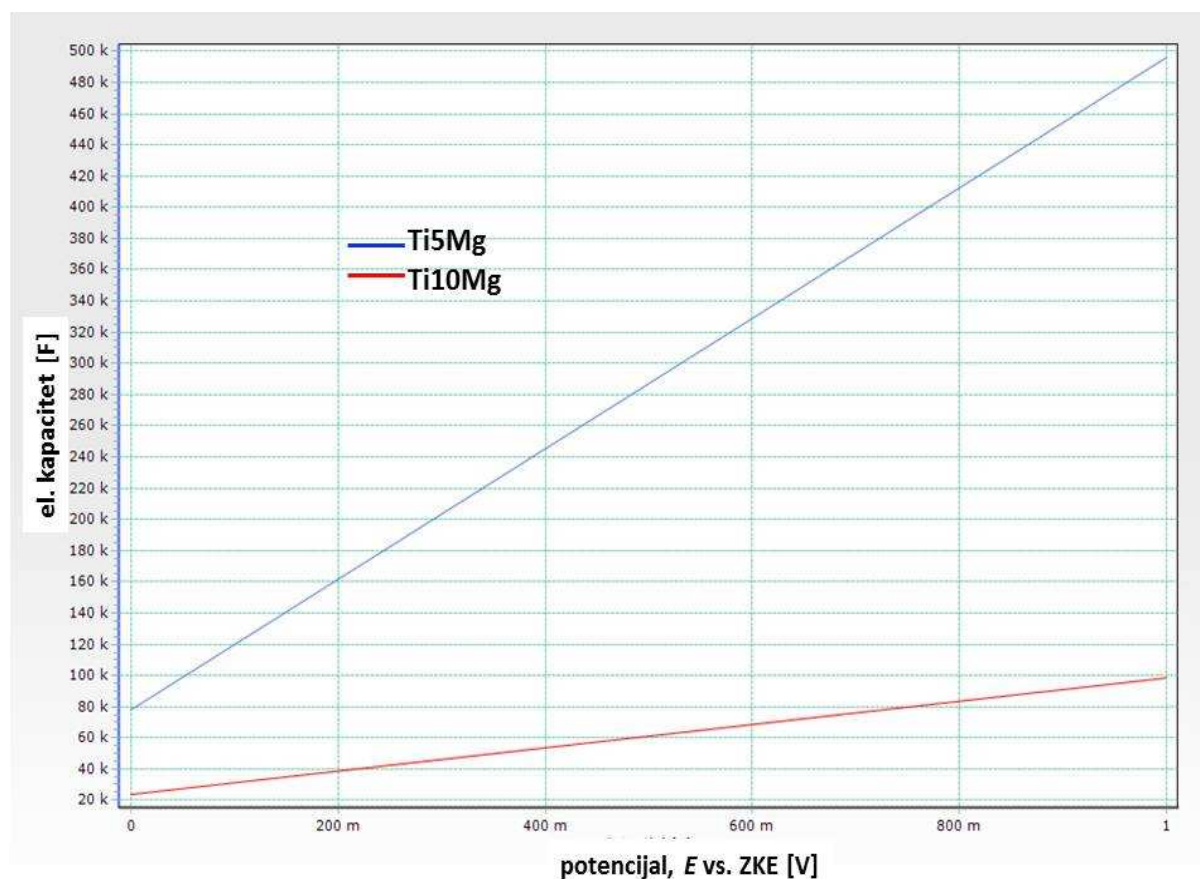
Slika 67. Tafelove krivulje dobivene elektrokemijskim DC ispitivanjem

Na temelju ekstrapoliranih Tafelovih krivulja određeni su različiti korozijski pokazatelji prikazani u Tablici 16.

Tablica 16. Elektrokorozijski parametri dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih krivulja

UZORAK	T, °C	$E_{kor} (I=0)$ vs. ZKE, V	$j_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$v_{kor}$ , mm/god
<b>Ti10MgII</b>	36±2	-1,413	281,377	5,4669
<b>Ti5MgI</b>	36±2	-1,342	145,532	2,6769

Također je Mott Schottky analizom dobivena usporedba poluvodičkog karaktera pasivnih slojeva na uzrocima s različitim udjelom magnezija, slika 68.



Slika 68. Mott Schottky analiza pasivnih slojeva

#### 6.4.2.3. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

Analizom ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu ustanovljen je sličan trend promjene potencijala za oba uzorka i to u smjeru pasivacije površine. Kod uzorka Ti10Mg potencijal se kreće u negativnijem području vrijednosti što ukazuje na veću sklonost koroziji u odnosu na uzorak Ti5Mg. Usporedbom Tafelovih krivulja za ispitivane uzorke vidljiv je pomak korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima kod uzorka s većim udjelom magnezija, Ti10MgII. Analizom podataka dobivenih Tafelovom ekstrapolacijom vidljivo je da su za uzorak Ti10MgII detektirane veća brzina korozije  $v_{kor} = 5,467$  mm/god, veća gustoća korozijske struje  $j_{kor} = 281,377$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  te negativniji elektrokorozijski potencijala  $E_{kor(I=0)} = -1,413$  V u odnosu na vrijednosti za uzorak Ti5MgII. Vrijednosti brzine korozije i gustoće korozijske struje u potpunosti koreliraju s odnosom udjela magnezija u uzorcima. Za uzorak s Ti5MgII vrijednosti brzine i gustoće struje su 50 % manje u odnosu na uzorak Ti10MgII te iznose  $v_{kor} = 2,6769$  mm/god,  $j_{kor} = 145,532$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dok je  $E_{kor(I=0)} = -1,342$  V. Navedene vrijednosti ukazuju na razliku u elektrokorozijskim svojstvima dva ispitivana uzorka. Uzorak s većim udjelom magnezija doživljava intenzivnije otapanje u 0,9 % otopini NaCl. Negativniji elektropotencijal kod uzorka Ti10MgII, također ukazuje na intenzivniji korozijski proces. Ovaj trend u potpunosti je u suprotnosti s vrijednostima dobivenim tijekom praćenja elucije magnezija u destiliranoj vodi, gdje je manja tendencija otapanju zabilježena upravo kod uzoraka s većim udjelom magnezija.

Različito korozijsko ponašanje istih uzoraka posljedica je različitosti medija u kojem je promatrano korozijsko ponašanje tj. otapanje. Kemijski sastav medija te karakteristike pasivnog sloja na uzorcima kao i njihova interakcija ključni su utjecajni čimbenici na tijek korozije ispitivanih uzoraka. Naime uslijed kontakta TiMg uzoraka s NaCl otopinom odvijaju se dvije vrste reakcija. U slučaju uranjanja u destiliranu vodu na površini uzoraka uz prisutne okside dolazilo je do formiranja magnezijevog hidroksida,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  uslijed reakcije prikazane u jednadžbi 14. Ovaj sloj postupno pasivira površinu te uslijed svoje slabe topljivosti predstavlja zajedno s oksidima površinsku barijeru daljnjoj koroziji. Ukoliko se materijal istog sastava izloži djelovanju okoline u kojoj su prisutni kloridni ioni površinski film od presudnog je utjecaja na brzinu i tijek korozije. Manja otpornost koroziji u okolini s prisutnim kloridnim ionima rezultat je dva mehanizma: nesavršenosti oksidnog sloja formiranog na površini materijala te galvanskoj koroziji uslijed prisutnih različitih faza.

Naime, kloridni ioni agresivno djeluju na pasivni sloj magnezijevog hidroksida. Uslijed njihove adsorpcije dolazi do razbijanja površinskih slojeva tijekom reakcije prikazane u jednadžbi 15, pri čemu dolazi do formiranja nove vrste spojeva na površini uzorka i to magnezijevih klorida.

Magnezijev klorid  $MgCl_2$  posjeduje konstantu produkta topljivosti,  $K_{sp}$  od 738 u odnosu na magnezijev hidroksid, za kojeg  $K_{sp}$  iznosi  $1,8 \times 10^{-11}$  [227]. To za posljedicu ima znatno veću topljivost magnezijevog klorida u odnosu na magnezijev hidroksid, te njegovo brzo otapanje s vremenom narušava kompaktnost zaštitnog hidroksidnog sloja na površini i intenzivnu koroziju.

Veći sadržaj magnezija u uzorku stoga pogoduje većoj reaktivnosti s kloridnim ionima iz medija te doprinosi ubrzanoj koroziji kakva je i zabilježena za uzorak Ti10MgII. Mjehurići na površini uzorka uočeni tijekom ispitivanja oslobađaju se uslijed redukcije vodika koja se odvija paralelno s oksidacijom magnezija u reakcijama prikazanim u jednadžbama 18 i 19.



Prebrzo oslobađanje vodika nije poželjno tijekom potencijalne ugradnje sličnog materijala u kost s obzirom da bi njegove veće količine nastale tijekom kontakta s tjelesnim tekućinama mogle uzrokovati nekrozu koštanog tkiva [226].

Prisutnost oksida i hidroksida na površini materijala vrlo je važan utjecajni parametar tijekom korozije. Ti slojevi na metalnoj površini djeluju kao poluvodiči. Osim toga prisutnost grešaka u tim slojevima također je jedan od bitnih parametara o kojima ovisi brzina odvijanja korozije materijala. Usporedbom pravaca dobivenih Mott Schottky-om analizom vidljivo je da su pasivirani filmovi na uzorcima različiti s obzirom da pokazuju signifikantno različite kapacitivnosti te ona za uzorak Ti10MgII pri potencijalu od 1000 V iznosi 98 kF dok za uzorak Ti5MgII iznosi 500 kF. Ovakva značajna razlika ukazuje na različitosti morfologije i sastava pasivnih slojeva na uzorcima tj. prisutnost različitih tipova oksida i nesavršenosti. U svrhu točnijeg istraživanja sastava i karakteristika pasivnih slojeva na ispitivanim materijala u budućnosti se planira provesti rendgenska difrakcijska analiza.

Na temelju navedenih pokazatelja još jednom se pokazala prednost kompozitnog materijala s manjim udjelom magnezija, Ti5MgII s obzirom da je za njega utvrđeno sporije odvijanje korozijskog procesa u kontaktu s kloridnim ionima. To je posebno poželjno u vidu izbjegavanja prenoglog oslobađanja vodika uslijed kemijskih reakcija na površini materijala te brzog prodiranja korozije u poprečni presjek materijala koja bi mogla narušiti kompaktnost materijala u dubljim slojevima, a time i njegovu funkciju strukturnog i mehaničkog potpornja u uvjetima ugradnje u koštano tkivo.

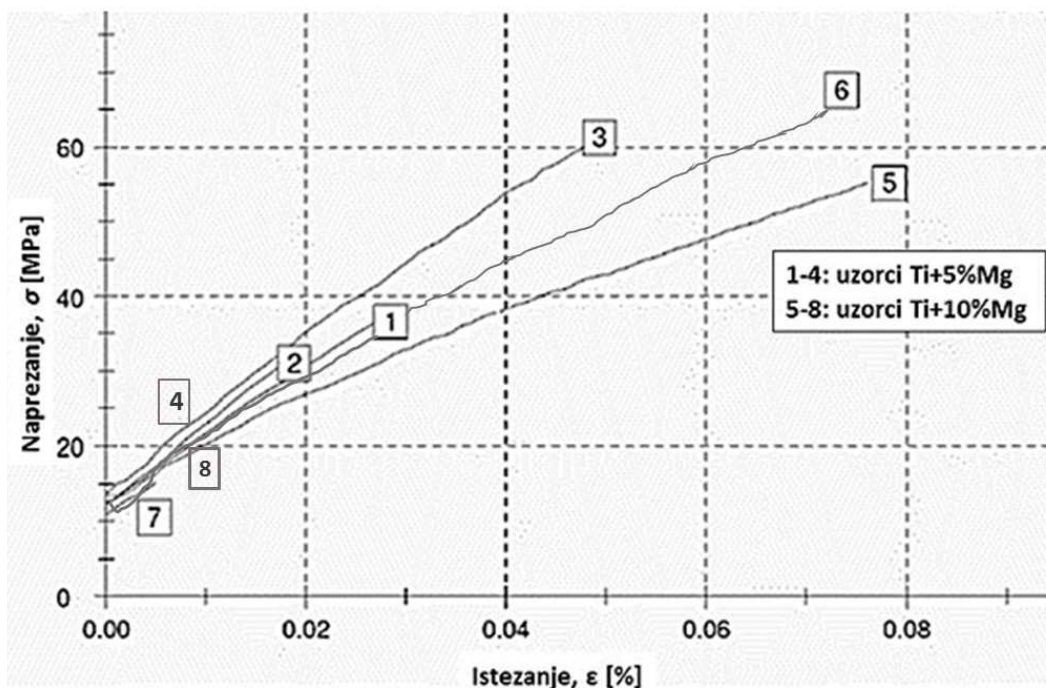
#### **6.4.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka Ti5MgII i Ti10MgII**

U sklopu ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka Ti10MgII i Ti5Mg provedeno je statičko-vlačno ispitivanje te dinamičko ispitivanje. Statičko vlačno ispitivanje provedeno je na uzorcima dimenzija  $\varnothing 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  i to na ukupno 4 uzorka tipa Ti10MgII i 4 uzorka tipa Ti5MgII. Korišten je uređaj Zwick Roell, model 1474 prikazan na slici 69. Prilikom ispitivanja kontrolirana je brzina istezanja od  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



Slika 69. Zwick Roell kidalica, model 1474

Krivulje naprezanje-istezanje dobivene za sve uzorke prikazane su na slici 70.



Slika 70. Dijagram naprezanje/istezanje za uzorke Ti5MgII i Ti10MgII

Naknadno je provedeno dinamičko ispitivanje mehaničkih svojstava. Izbor dinamičke metode za ispitivanje mehaničkih svojstava nametnuo se prvenstveno zbog relativno malih dimenzija uzoraka nakon uklanjanja materijala kapsule korištene tijekom konsolidacije te ponašanja materijala tijekom statičkog vlačnog ispitivanja.

Modul elastičnosti uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII određeni su na uređaju za dinamičku mehaničku analizu (DMA), model DMA Q800, proizvođača TA Instruments. Dimenzije uzoraka pripremljenih za ovu fazu mehaničkog ispitivanja uvjetovane su veličinom prihvata te su iznosile 2,5 mm x 4 mm x 55 mm uz odstupanje od  $\pm 0,005$  mm. Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je na sobnoj temperaturi pri frekvenciji od 1 Hz u trajanju od 4 minute. Sila predopterećenja iznosila je 0,5 N, a amplituda sile sinusoidnog karaktera iznosila je 3,5 N, što odgovara savojnom naprežanju od  $22,5 \text{ N/mm}^2$ .

Modul elastičnosti određivan je na dva uzorka tipa Ti10MgII i dva uzorka tipa Ti5MgII. Na svakoj strani uzorka provedeno je 4 mjerenja modula elastičnosti.

Odstupanje izmjerenih vrijednosti manje od 1 %. Srednje vrijednosti dobivenog modula elastičnosti prikazane su u tablici 17.

Tablica 17. Dobiveni moduli elastičnosti za uzorke Ti10MgII i Ti5MgII

UZORAK	MODUL ELASTIČNOSTI $E$ , GPa
Ti5MgII	74,8
Ti10MgII	68,9

#### 6.4.4. Analiza rezultata mehaničkog ispitivanja uzoraka Ti10MgII i Ti5MgII

Tijekom statičkog vlačnog ispitivanja utvrđena je znatno rasipanje rezultata. Na uzorcima je pri malim naprežanjima dolazilo do loma te su zabilježene vrlo niske vrijednosti vlačne čvrstoće reda veličine 30 MPa do 60 MPa. Na dijagramu prikazanom na slici 70. vidljiv je veći kut nagiba za pravce koji odgovaraju uzorcima s manjim udjelom magnezija što ukazuje na viši modul elastičnosti što je u skladu s očekivanim. Za sastav s 5 % Mg srednja vrijednost modula elastičnosti iznosi 74,8 GPa, a za sastav s 10 % Mg iznosi 68,9 GPa. Ovime je potvrđen reducirajući efekt magnezija na modul elastičnosti Ti-Mg kompozitnog materijala.

Unatoč povoljnom utjecaju magnezija u vidu smanjenja modula elastičnosti, ispitivanja u uvjetima vlačnog naprežanja ukazuju na loša svojstva materijala tj. nedovoljnu metaluršku povezanost prahova od kojih je kompozitni materijal proizveden. U prilog ovom zaključku ide pojava krhkog loma na epruветama pri niskim naprežanjima.

Navedeno ukazuje na nužnost dodatnog povezivanja čestica praha u materijalu tj. pristupanju dodatnom postupku koji će osigurati potpuno metalurško povezivanje prahova. U tu svrhu odabrana je treća konsolidacijska faza proizvodnje Ti-Mg kompozita – vruće ekstrudiranje koje će uslijed visoke razine smične deformacije osigurati međusobno mikromehaničko povezivanje čestica praha, a time i očekivano bolja mehanička svojstva materijala.



## **6.5. Treća iteracija ispitivanja – ekstrudirani uzorci Ti-Mg kompozita s masenim udjelom magnezija od 5 %**

### **6.5.1 . Treća faza konsolidacije – vruće ekstrudiranje**

U svrhu potpunog povezivanja čestica praha u trećoj fazi konsolidacije primijenjeno je vruće ekstrudiranje. Za postizanje maksimalne gustoće materijala nužna je bila primjena intenzivnog smičnog deformiranja tijekom kojeg se omogućava potpuno metalurško povezivanje prahova uslijed razbijanja oksida prisutnih na površini čestica praha od kojih je načinjen sirovac. Prije samog postupka sirovac dobiven u prethodnoj fazi konsolidacije, obrađen je kako bi oblikom i dimenzijama odgovarao kalupu za ekstruziju, slika 71.



Slika 71. Izgled strojno obrađenog sirovaca prije vrućeg ekstrudiranja

Aluminijska kapsula korištena u prethodnom koraku konsolidacije prisutna je i nakon strojne obrade na površini uzorka te ga pri ekstrudiranju štiti od potencijalne kontaminacije. Iz tog razloga nije bilo nužno provođenje postupka u zaštitnoj atmosferi ili vakuumu, unatoč povišenim temperaturama. Nakon što se kalup za ekstrudiranje zagrijao na željenu temperaturu od 475 °C u njega se pozicionirao sirovac nastao prethodno provedenim konsolidacijskim postupcima. Preša s kalupom pomoću koje je provedena vruća ekstruzija uzoraka prikazana je na slici 72.

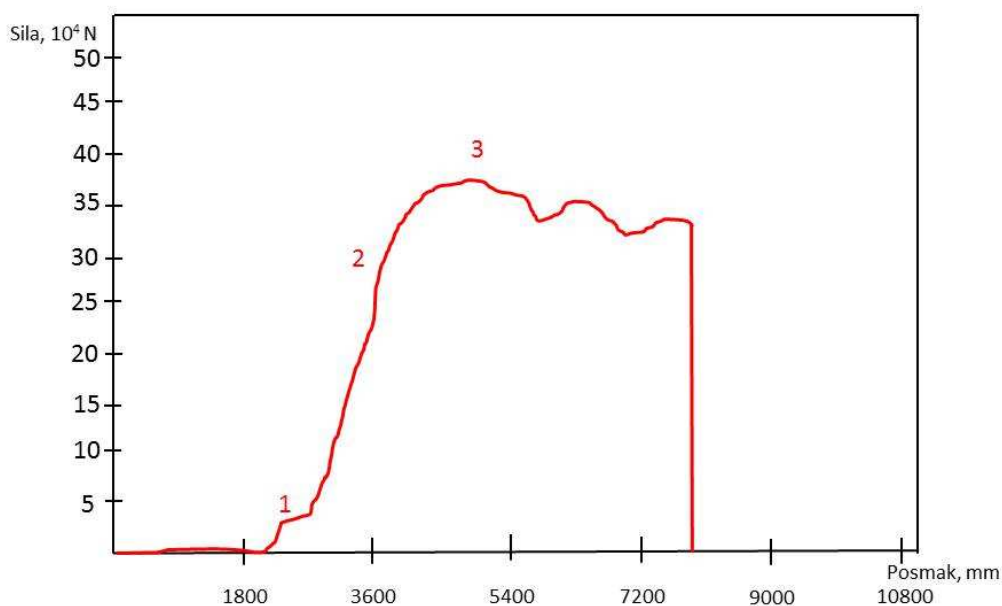




Slika 72. Preša i kalup za vruće ekstrudiranje uzoraka

Tijekom ekstrudiranja kontrolirani su sila, brzina i temperatura ekstrudiranja. Preša se pritom pneumatski regulirala kako bi se ostvarilo konstantno naprezanje uz konstantnu brzinu ekstrudiranja neovisno o opterećenju. Brzina ekstrudiranja iznosila je 0,2 mm/s uz tlak od 1200 MPa. Redukcijski omjer definiran geometrijom kalupa i iznosio je 10:1.

Dijagram promjene sile i posmaka, dobiven praćenjem procesa ekstruzije pri navedenim parametrima, prikazan je na slici 73.



Slika 73. Dijagram sila/posmak za postupak ekstruzije – označena područja:  
1- ekstrudiranje dna kapsule, 2- ekstrudiranje glavnine materijala, 3- vršni pritisak

Na dijagramu su vidljiva tri specifična područja tj. faze tijekom ekstrudiranja. Područje jedan predstavlja dio koji se odnosi na ekstrudiranje kapsule na djelu njenog dna, debljine 4 mm koje je uglavnom od aluminija. Duž područja 2 odvija se ekstrudiranje glavnine materijala dok točka 3 predstavlja tzv. vršni pritisak (*eng. brakethrough pressure*) nakon kojeg dolazi do smanjenja sile, prvenstveno zbog smanjenja ukupne količine preostalog materijala u kalupnoj šupljini. Rezultat ekstrudiranja kontinuirani je profil, šipka promjera ~ 8 mm, slika 74.



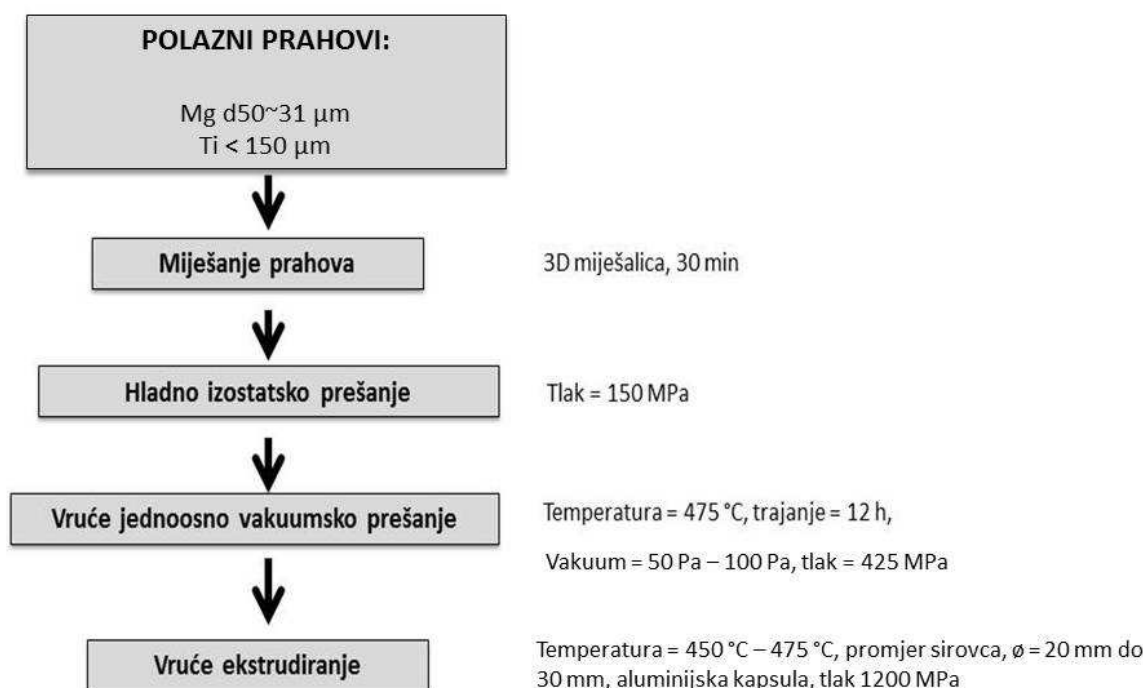
Slika 74. Profil dobiven tijekom vruće ekstruzije kompozitnog uzorka s 5 % Mg

Ovako oblikovani profil strojno je obrađen kako bi se uklonio površinski sloj aluminijske te na taj način izbjeglo potencijalno zarezno djelovanje na mjestima njegovog odvajanja od osnovnog materijala. Nakon strojne obrade profila provedeno je izrezivanje uzoraka određenih duljina koji su se dalje analizirali, slika 75.



Slika 75. Strojno obrađeni uzorci nakon ekstrudiranja

Cjelokupni dijagram koji uključuje sve postupke i njihove parametre korištene za izradu uzoraka Ti-Mg kompozita u trećoj iteraciji ispitivanja prikazan je na slici 76.



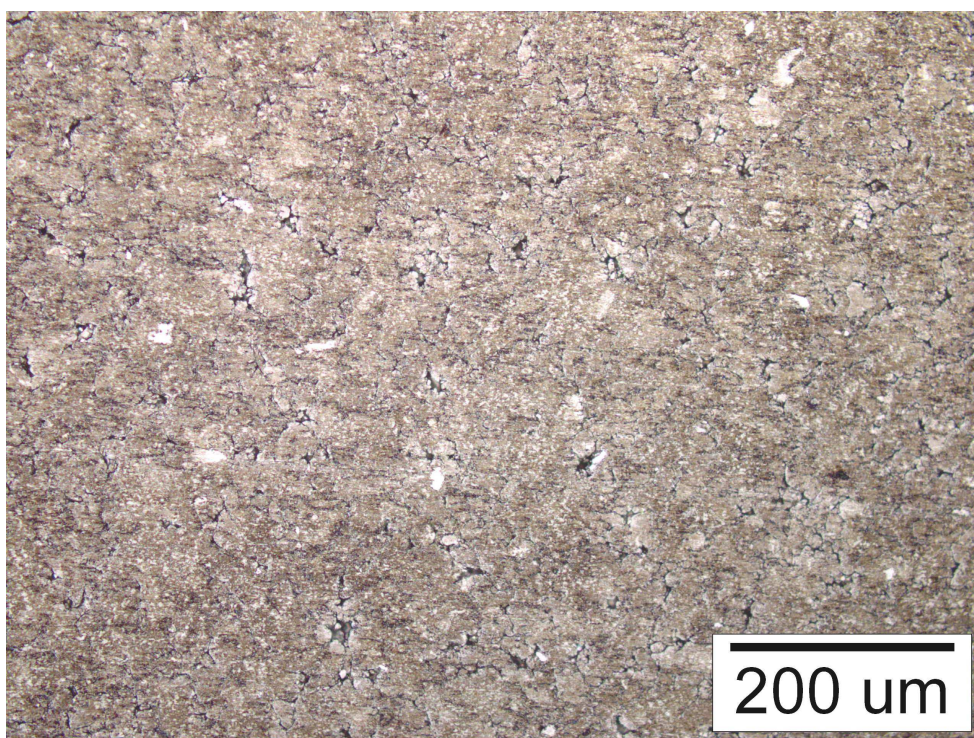
Slika 76. Pregled faza i parametara izrade uzoraka u trećoj iteraciji ispitivanja

S obzirom da se udio Mg u kompozitu od 5 % pokazao boljim tijekom analize biokorozivskih svojstava u drugoj iteraciji ispitivanja, u trećoj iteraciji ispitivanja se pristupilo proizvodnji uzoraka s 5 % Mg i to prema proceduri i parametrima prikazanima na slici 76.

Proizveden je veći broj uzoraka s navedenim udjelom magnezija oznake Ti5MgIII koji su podvrgnuti ispitivanjima statičkih i dinamičkih mehaničkih svojstava te mikrostrukturne analize kako bi se utvrdio utjecaj modificiranja proizvodnog procesa tj. dodavanja ekstruzijske faze.

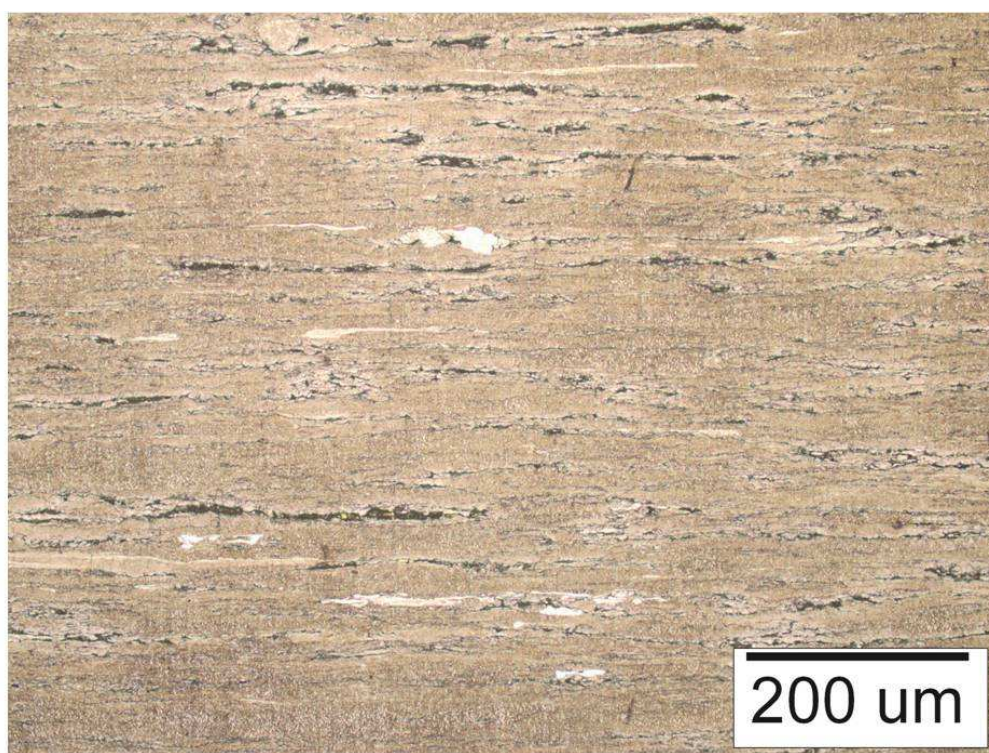
#### **6.5.2. Analiza mikrostrukture i mikroanaliza kemijskog sastava uzoraka Ti5MgIII**

Kako bi se utvrdile potencijalne promjene strukture uzoraka uslijed provođenja vruće ekstruzije bilo je nužno provesti mikrostrukturnu analizu uzoraka. U tu svrhu prema ranije opisanoj proceduri uzorci su metalografski pripremljeni te je njihova mikrostruktura analizirana pri raznim povećanjima na svjetlosnom mikroskopu u poprečnom i uzdužnom presjeku, slike 77-79.

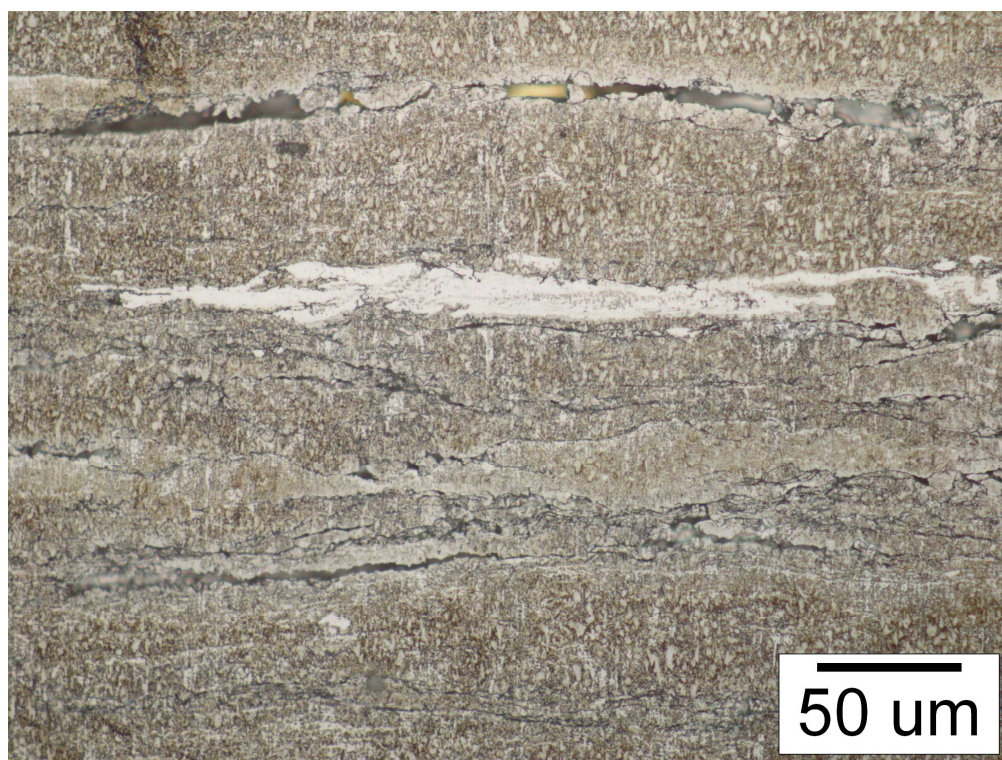


Slika 77. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u poprečnom presjeku





Slika 78. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u uzdužnom presjeku



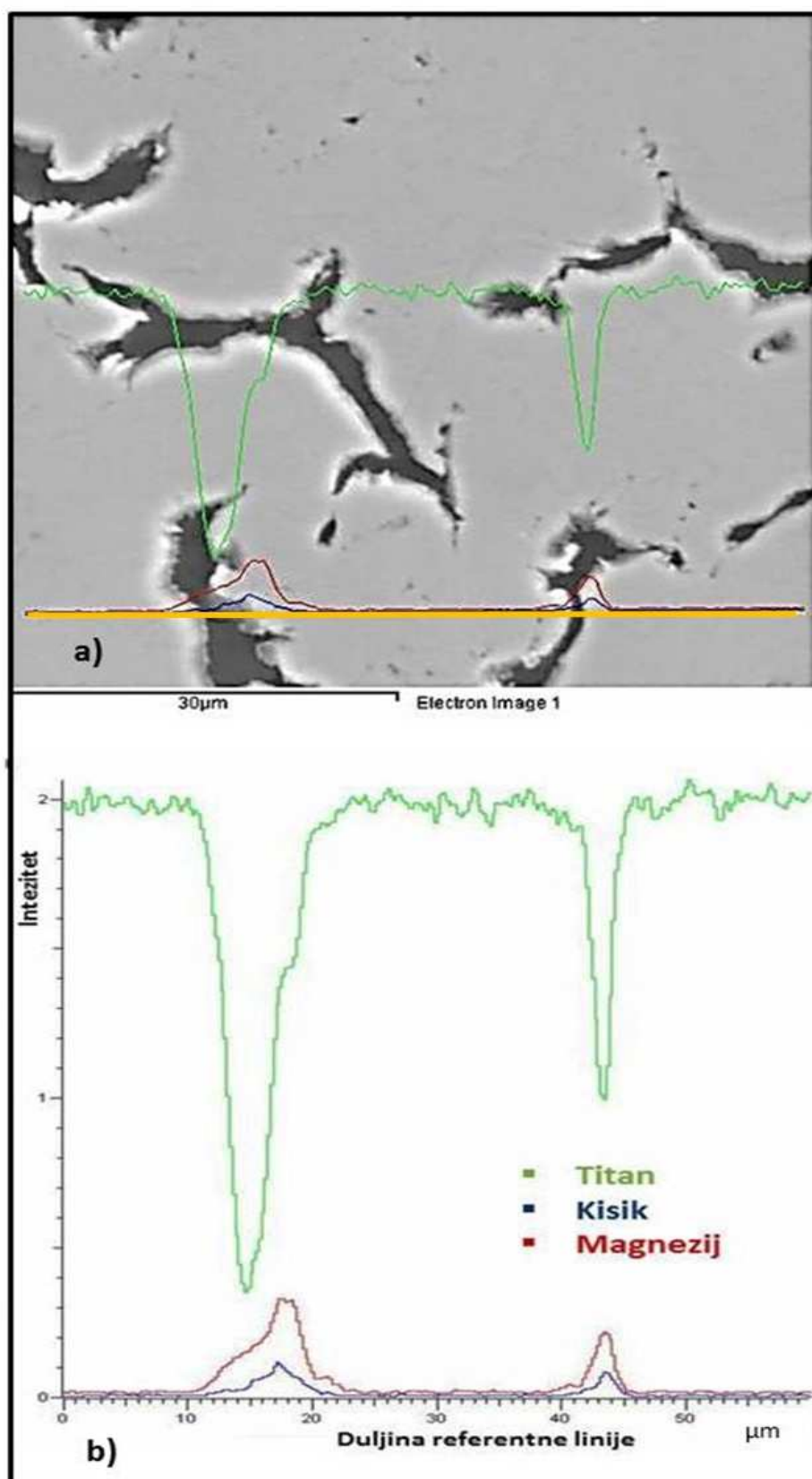
Slika 79. Mikrostruktura uzorka Ti5MgIII u uzdužnom presjeku, veće povećanje

Rezultati mikrostrukturne analize ukazuju na homogenu mikrostrukturu u poprečnom i uzdužnom presjeku, bez vidljivih nakupina magnezijeve faze i značajnijeg poroziteta.

Pri analizi mikrostrukture u uzdužnom presjeku prikazane na slici 79. vidljiv je utjecaj ekstrudiranja na strukturu kompozita. Utvrđena je usmjerenost mikrostrukture nastala tijekom usmjerenog tečenja materijala u fazi ekstruzije.

Kako bi se utvrdila raspodjela prisutnih faza u kompozitu a time i struktura, provedena je mikroanaliza kemijskog sastava na EDS Oxford detektoru. Pritom su korištene linijska analiza i mapiranje. Tijekom mikroanalize kemijskog sastava željelo se utvrditi prisutnost i raspodjelu oksida u materijalu te na taj način dobiti povratnu informaciju o utjecaju tehnologije proizvodnje na sastav materijala.

Značajna prisutnost oksida u materijalu matrice ukazivala bi na loše proizvodne parametre tj. nedovoljnu zaštitu od oksidacije koju su trebale pružiti zaštitne kapsule korištene tijekom konsolidacije. Ukoliko je došlo do intenzivne oksidacije titanovog praha tijekom konsolidacije, u strukturi bi se mogle detektirati veće koncentracije oksida po granicama zrna. Detalj strukture uzroka na kojem je provedena linijska analiza prikazan je na slici 80a) dok su detektirane koncentracije pojedinih kemijskih elemenata duž referentne linije prikazane na slici 80b).



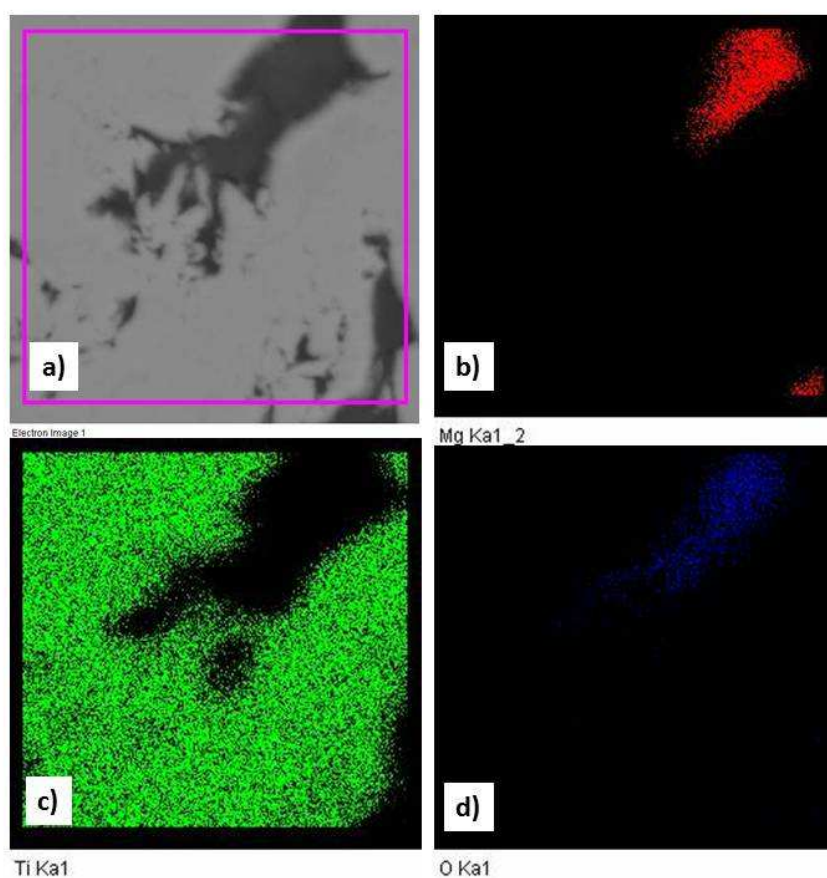
Slika 80. Inteziteti pojedinih elemenata dobivenih linijskom analizom



Mikroanalizom kemijskog sastava po liniji vidljiva je razlika u koncentraciji konstitutivnih elemenata. Prolaskom žute, referentne linije na slici 80. kroz područje matrice Ti-Mg kompozita zelena boja korelira s maksimalnim intenzitetom dobivenim za titan. Pritom se u materijalu matrice ne dobivaju odzivi koji bi upućivali na prisutnost kisika odnosno oksida u sastavu matrice. Na temelju toga moguće je zaključiti kako se primjenom kapsule i odabranih parametara konsolidacije izbjeglo nastajanje oksida na površini čestica praha koje bi mogle ugroziti kvalitetu konsolidiranog materijala.

Prolaskom linije do tamnog područja u strukturi, intenzitet titana pada, a detektira se prisutnost magnezija i kisika. S obzirom da su u istovrsnim dijelovima mikrostrukture (svijetlim i tamnim područjima) detektirane isti prisutni elementi može se zaključiti kako se radi o dvofaznom titan-magnezij sustavu.

Slika 81. prikazuje odabrano područje na kojem je provedeno mapiranje pojedinih prisutnih kemijskih elemenata i rezultate takvog mapiranja.



Slika 81. Mapiranje odabranog područja Ti5MgIII uzorka



Mapiranje odabranog područja analize također potvrđuje izostanak prisutnosti kisika tj. oksida u materijalu matrice te se sadržaji kisika detektiraju na mjestima na kojima je detektiran magnezij što ukazuje na prisutnost kisika u materijalu pretežno u obliku magnezijevih oksida. Razlog tome je visoki afinitet magnezija prema kisika pri sobnoj temperaturi zbog čega je njegova oksidacija na površini materijala neizbježna.

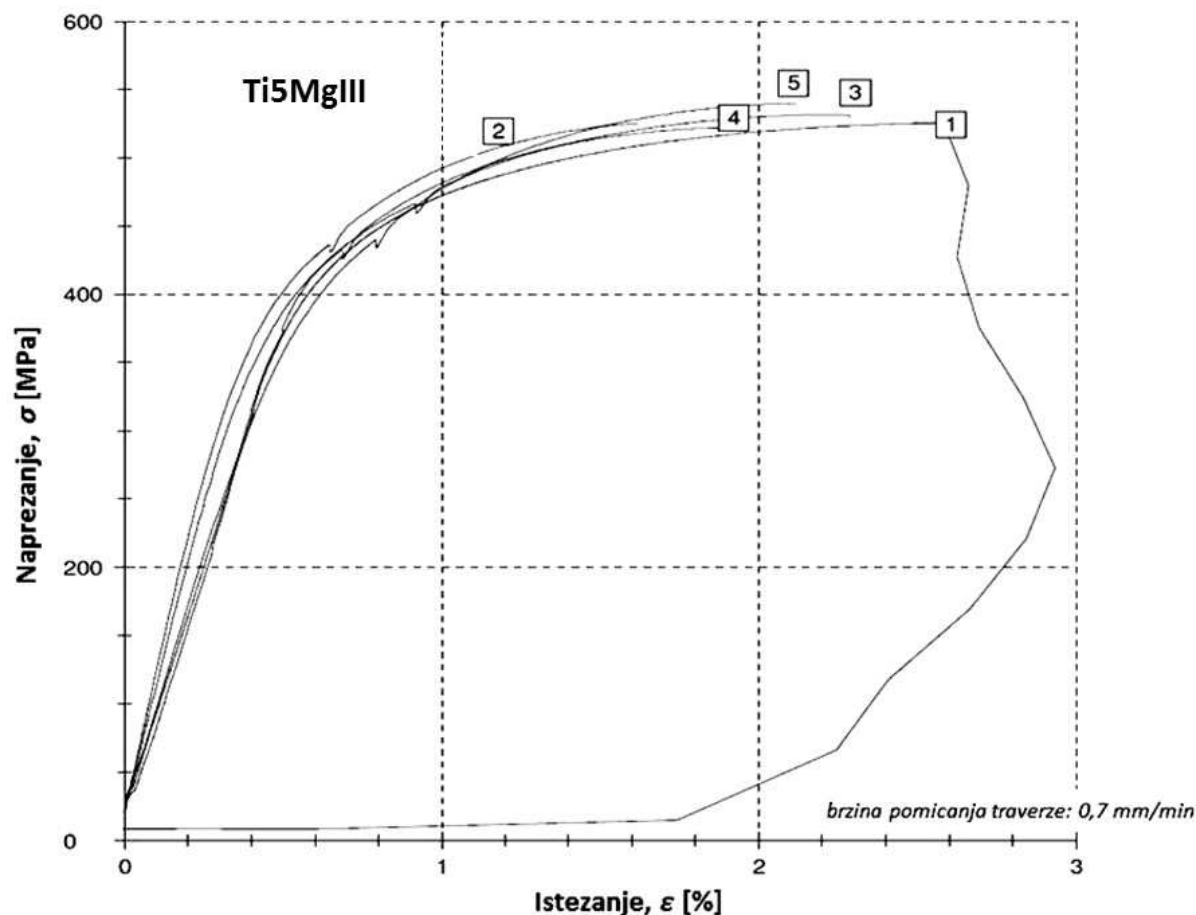
### 6.5.3. Statičko vlačno ispitivanje ekstrudiranih uzoraka

Kako bi se dobio uvid u vrijednosti statičkih mehaničkih svojstava odnosno njihovog mogućeg unapređenja uslijed ekstruzije, provedeno je ponovo statičko vlačno ispitivanje na 5 uzoraka tipa Ti5Mg. Uzroci pripremljeni za statički vlačni pokus su dimenzija  $\sim \varnothing 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ . Pri ispitivanju korišten je uređaj Zwick Roell, model 1474. Statičko vlačno ispitivanje provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 6892-1, metoda A s kontroliranom brzinom istezanja od  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Vrijednosti dobivenih mehaničkih svojstava prikazane su u tablici 18, a krivulje naprezanje-istezanje generirane tijekom statičkog vlačnog pokusa prikazane su na slici 82.

Tablica 18. Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja uzorka Ti5MgIII

red. br.	$d_0$ [mm]	$L_0$ [mm]	$S_0$ [mm <sup>2</sup> ]	$L_c$ [mm]	$E$ [GPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A$ [%]
1	3,00	14,86	7,07	21	72,1	446,73	525,37	-
2	3,00	15,01	7,07	18	104,7	424,70	524,85	1,64
3	3,01	14,97	7,12	22	77,0	449,65	531,66	2,30
4	2,99	15,04	7,02	21	93,7	421,61	521,98	1,97
5	3,00	14,97	7,07	21	77,0	428,75	539,66	2,14
$\bar{x}$	3,00	20,60	7,07	14,97	<b>84,9</b>	<b>434,29</b>	<b>528,70</b>	<b>2,01</b>
$s$	0,007071	1,517	0,03	0,07	13,8	12,98	7,07	0,28

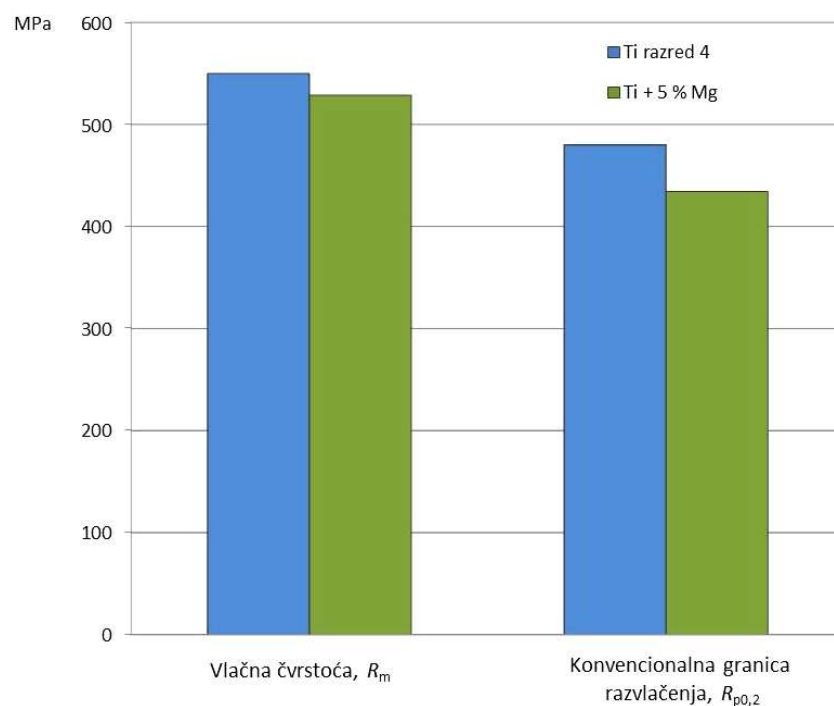
gdje je:  $d_0$  - početni promjer tijela epruvete,  $L_0$  - početna mjerna duljina tijela epruvete,  $S_0$  - početna površina presjeka tijela epruvete,  $L_c$  - konačna duljina epruvete,  $\bar{x}$  - srednja vrijednost,  $s$  - standardna devijacija



Slika 82. Dijagram naprezanje – istezanje za uzroke Ti5MgIII

#### 6.5.3.1. Analiza rezultata ispitivanja statičkih mehaničkih svojstava uzorka tipa Ti5Mg

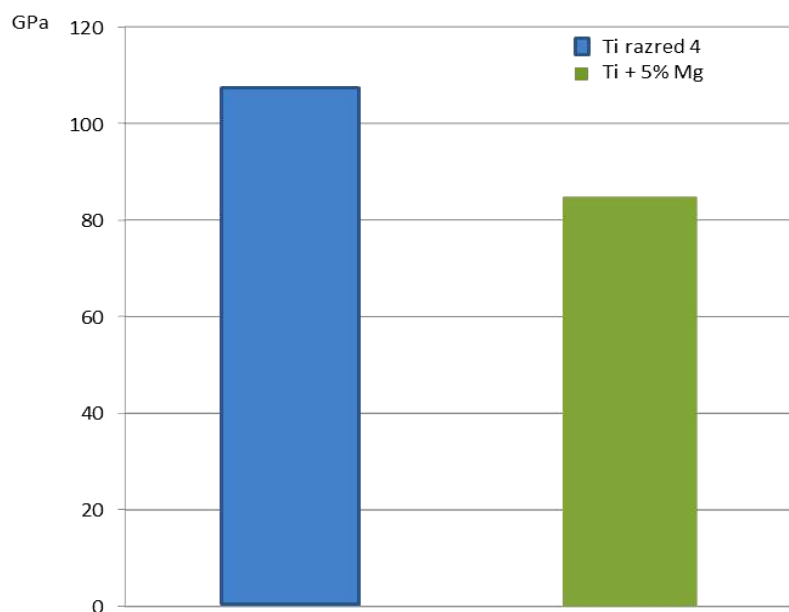
Analizom krivulja u dijagramu naprezanje-istezanje dobivenog tijekom statičkog vlačnog ispitivanja vidljiva je bolja ponovljivost dobivenih rezultata. Za razliku od uzoraka na kojima nije provedeno vruće ekstrudiranje, kod ekstrudiranih uzoraka dobivene vrijednosti mehaničkih svojstava kao i generirane krivulje naprezanje-istezanje ukazuju na znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Srednje vrijednosti vlačne čvrstoće,  $R_m = 528,7$  MPa te konvencionalne granice razvlačenja,  $R_{p0,2} = 434,29$  MPa ukazuju na usporedivost statičkih mehaničkih svojstava s onima za Ti razreda 4 čije su vrijednosti istih  $R_m = 550$  MPa te  $R_{p0,2} = 480$  MPa, slika 83.



Slika 83. Usporedba vlačne čvrstoće i konvencionalne granice razvlačenja kompozita Ti + 5 % Mg i Ti razreda 4

Srednja vrijednost izmjerenog modula elastičnosti,  $E$  za uzorke s 5 % Mg iznosi 84,9 GPa te je niži u odnosu na isti za Ti razreda 4 koji iznosi  $E = 105$  GPa, slika 84. Istezljivost od 2 % znatno je niža u usporedbi sa istezljivošću Ti razreda 4 koja iznosi 15 % [227]. Velike razlike vrijednosti istezljivosti proizlaze iz tehnologije proizvodnje istraživanih uzoraka. Naime uzorci dobiveni metalurgijom praha rijetko bilježe vrijednosti mehaničkih svojstava slične onima materijala matrice.

U uvjetima vlačnog naprezanja magnezij uslijed kemijske nepovezanosti s titanom, djeluje poput pora koje blokiraju gibanje dislokacija, te na taj način znatno smanjuju istezljivost kompozitnog materijala u cijelosti.



Slika 84. Usporedba modula elastičnosti kompozita Ti + 5 % Mg i Ti razreda 4

#### 6.5.4. Ispitivanje dinamičkih mehaničkih svojstava Ti-Mg kompozita

Kao i kod svake vrste materijala koju se planira ugrađivati u ljudski organizam vrlo je važno utvrditi njegovo ponašanje u uvjetima dinamičkih opterećenja koja su gotovo konstantno prisutna. S obzirom na mogućnost primjene ovog kompozita za izradu zubnih implantata koji su izuzetno dinamički opterećeni, nužno je ispitati njegova dinamička svojstva. Ispitivanje ponašanja kompozitnog materijala u uvjetima dinamičkog opterećenja provedeno je prema normi za zubne implantate ISO 14801:2003.

Navedena norma jedina je dostupna norma za dinamičko ispitivanje zubnih implantata te je njen odabir uvjetovan relativno malim dimenzijama ispitnih uzoraka definiranih normom što je poželjno s obzirom na relativno male dimenzije uzoraka koji su tijekom ovog istraživanja proizvedeni.

Norma ISO 14801:2003 definira ispitivanje zubnih implantata iz jednog komada. Moguća su dva tipa testiranja: u suhoj okolini uz frekvenciju do 15 Hz, ili u mediju pri frekvenciji do 2 Hz. Ispitivanje Ti-Mg kompozitnog materijala provedeno je u suhoj okolini pri 15 Hz.

Uzorke je bilo potrebno obraditi na oblik i dimenzije propisane normom. Uzorci su izrezani, strojno obrađeni i ispolirani iz profila dobivenog konsolidacijom te označeni kao uzorak Ti5Mg-1, Ti5Mg-2 te Ti5Mg-3. Dimenzije pripremljenih uzoraka su Ø3 x 17 mm, slika 85.



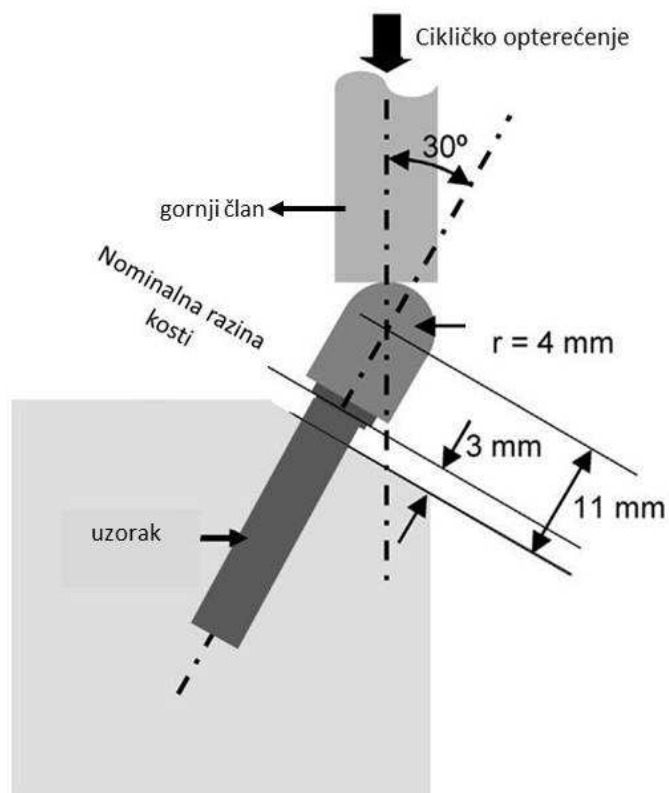
Slika 85. Uzorci pripremljeni za dinamičko ispitivanje

Navedena norma zahtjeva korištenje umaralice koja je u mogućnosti proizvesti zadano opterećenje pri čemu dozvoljena pogreška pri maksimalnom opterećenju mora biti unutar raspona  $\pm 5 \%$ . Također uređaj mora omogućiti opterećenje uz propisanu i konstantnu frekvenciju.

Pri izvođenju ispitivanja umaralica je bila računalno upravljana kako bi se pratili iznosi minimalnog i maksimalnog opterećenja, frekvencija te broj ciklusa.

Tijekom ispitivanja sila  $F$  djeluje pod kutom od  $30^\circ$  na uzorak aktivne duljine  $l$ , slika 86. pri čemu dolazi do savijanja uzorka određenim momentom  $M$ , jednadžba 19.

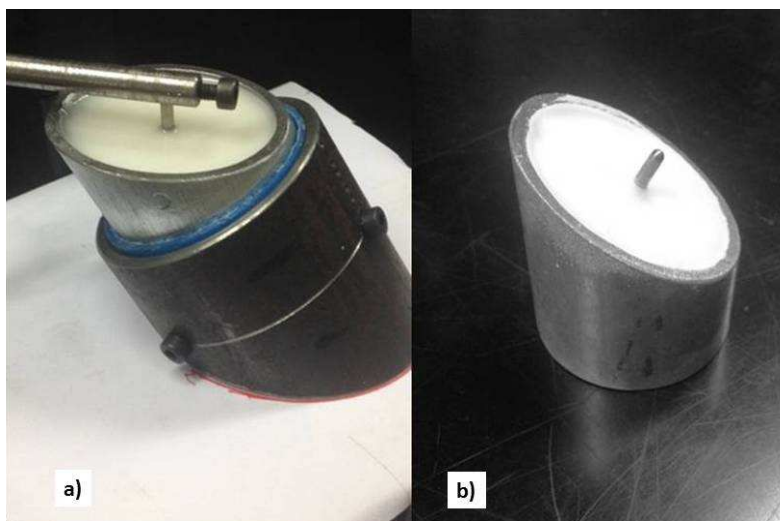
$$M = 0,5 \times F \times l \quad (19)$$



Slika 86. Shematski prikaz dinamičkog ispitivanja uzoraka [242]

Kako bi se osigurao zadani kut između uzorka i gornjeg člana, uzorci su učvršćeni u prethodno izrađene kalupe od poli(metil-metakrilatne), PMMA mase koja je simulirala koštano tkivo, slika 87a).

Pri zalijevanju uzoraka u masu posebna pažnja je pridana postizanju gotovo identičnih aktivnih duljina tj. visine uzorka iznad razine mase kako bi se osigurao isti moment na svim uzorcima. Izgled uzoraka zalivenih i spremnih za dinamičko ispitivanje prikazan je na slici 87b).



Slika 87. Priprema uzoraka za dinamičko ispitivanje: a) zalijevanje u PMMA masu, b) izgled gotovog uzorka

Nakon pripreme uzorka pristupilo se dinamičkom ispitivanju na servo-hidrauličkoj umaralici proizvođača Walter + bai AG, model: LFV 50–HH s digitalnim upravljačkim sustavom DIGIWIN 2000-EDC120 , slika 88.



Slika 88. Servo-hidraulička umaralica Walter+bai AG, LFV 50 –HH

Iduća faza pripreme odnosila se na postavljanje uzorka na postolje umaralice gdje je bilo potrebno precizno pozicionirati uzorak u odnosu na element koji djeluje silom na uzorak kako ne bi došlo do njegovog proklizavanja.

Pritom je bilo važno osigurati mogućnost pomicanja gornjeg člana u lateralnom smjeru kako ne bi dolazilo do promjena nametnutog opterećenja. To je osigurano izvedbom spoja gornjeg člana i tijela umaralice kugličnim ležajem. Slika 89. prikazuje pozicionirani uzorak na umaralici.



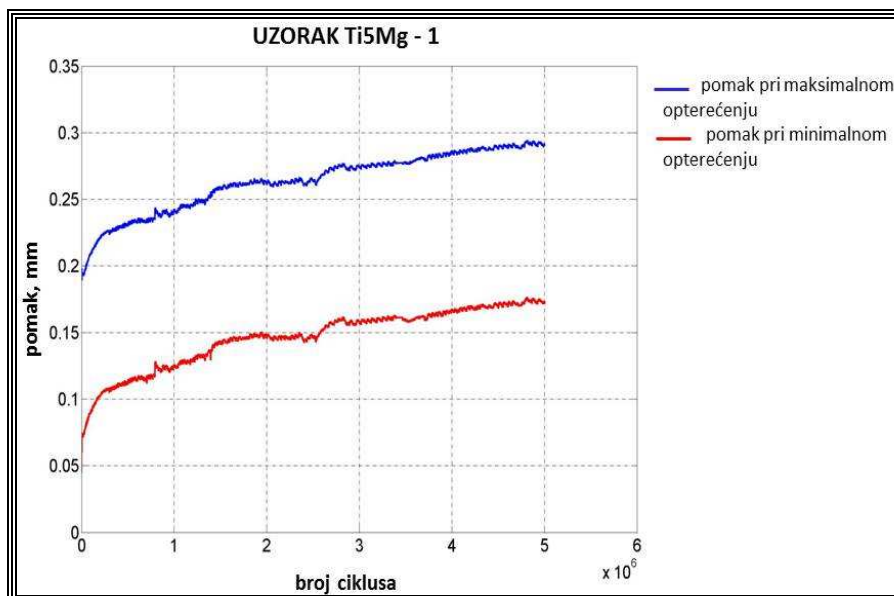
Slika 89. Uzorak pozicioniran na umaralici

Prije početka procedure bilo je potrebno utvrditi opterećenje, tj. silu kojom će se ciklički savijati uzorak. Opterećenje je jednosmjernog tipa sinusoidnog karaktera te se mijenja u rasponu od 10 % do 100 % maksimalne sile. Radi usporedivosti ovih rezultata s dostupnim literaturnim podacima ispitivanja postojećih materijala za izradu zubnih implantata, korištene su iste dimenzije uzoraka te sile  $F_{\max} = 300 \text{ N}$  i  $F_{\min} = 30 \text{ N}$ . Odgovarajući momenti pri odabranim silama iznose,  $M_{\max} = 1,65 \text{ Nm}$  i  $M_{\min} = 0,165 \text{ Nm}$ . Ispitivanje je provedeno u suhoj okolini.

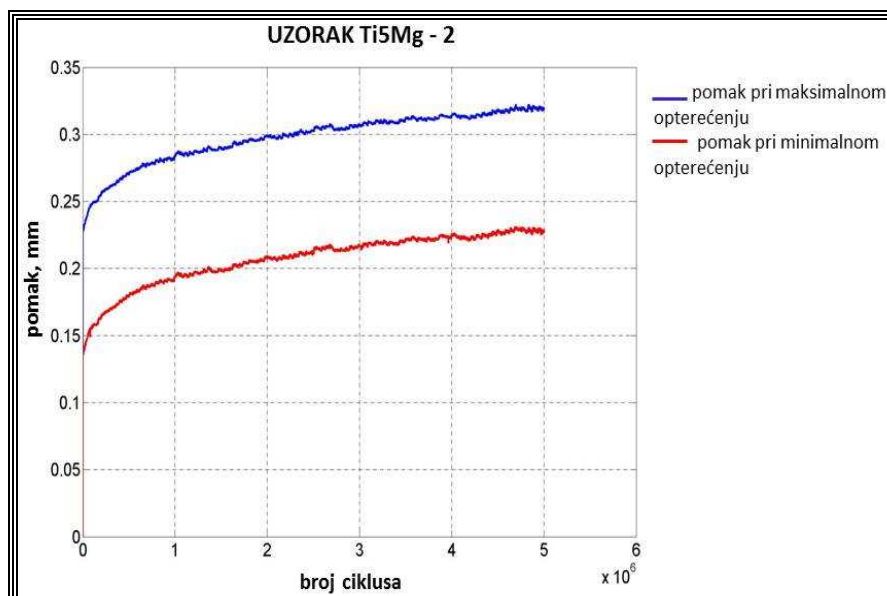
Na temelju norme može se reći da uzroci zadovoljavaju dinamičke zahtjeve ukoliko pri cikličkom opterećenju u navedenom rasponu izdrže bez loma  $5 \times 10^6$  ciklusa pri sobnoj temperaturi. Računalnim praćenjem dinamičkog ispitivanja uzoraka ostvaren je uvid u tijek promjene pomaka u ovisnosti o broju ciklusa. Ispitivanje je kod svakog uzroka prekinuto nakon  $5 \times 10^6$  ciklusa s obzirom da je normom taj broj ciklusa definiran kao onaj pri kojem se može konstatirati zadovoljavajuća otpornost materijala na dinamičko opterećenje.



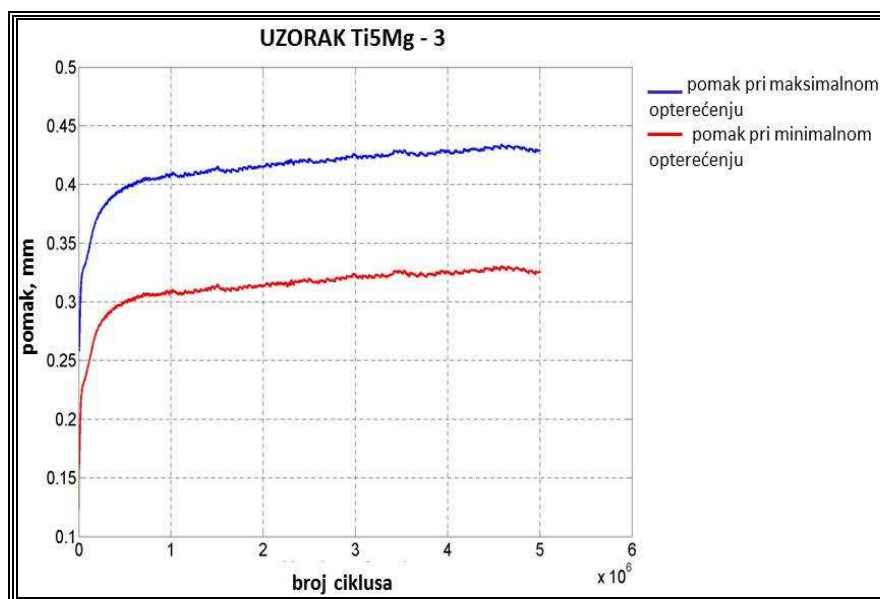
Generirani dijagrami pomaka u ovisnosti o broju ciklusa opterećenja prikazani su za sva tri uzorka na slikama 90 - 92.



Slika 89. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzorka Ti5Mg-1



Slika 90. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzorka Ti5Mg-2



Slika 91. Dijagram pomaka u ovisnosti o broju ciklusa dobiven tijekom dinamičkog ispitivanja uzroka Ti5Mg-3

#### 6.5.4.1. Analiza rezultata dinamičkog ispitivanja

Sva tri ispitivana uzroka izdržala su bez loma  $5 \times 10^6$  ciklusa što na temelju norme ujedno znači i da posjeduju zadovoljavajuća dinamička svojstva za potencijalnu izradu zubnih implantata.

Analizom dobivenih krivulja pomaka za sva tri uzroka uočljiv je blagi porast pomaka s povećanjem broja ciklusa nakon što se sustav ustalio. U tablici 19. prikazani su ukupni pomaci nakon  $5 \times 10^6$  ciklusa pri maksimalnoj sili od 300 N i minimalnoj sili od 30 N.

Tablica 19. Ukupni pomaci nakon  $5 \times 10^6$  ciklusa

UZORAK	ukupni pomak pri maksimalnoj sili od 300 N, [mm]	ukupni pomak pri minimalnoj sili od 30 N, [mm]
Ti5MgIII-1	0,29	0,17
Ti5MgIII-2	0,32	0,23
Ti5MgIII-3	0,43	0,33

Najveća odstupanja vrijednosti pomaka zabilježena su kod uzorka Ti5MgIII-1. Razlike u vrijednostima pomaka između pojedinih uzoraka posljedica su nedovoljne preciznosti tijekom zalijevanja uzoraka u PMMA gdje neizbježno dolazi do kontrakcije mase pa se javljaju odstupanja u aktivnoj duljini uzorka iznad mase u rasponu od  $\pm 1$  mm. Porast pomaka kod sva tri uzroka sličnog je trenda te se može objasniti kao rezultat akumuliranja plastične deformacije materijala tijekom ispitivanja na mjestu uklještenja uzorka.

S obzirom da norma prikladnost materijala definira kroz broj ciklusa koje materijal može izdržati bez loma moguće je zaključiti da ispitivani materijal s 5 % Mg ispunjava dinamičke zahtjeve za izradu biomedicinskih implantata.

## 7. ZAKLJUČAK

U svrhu razvoja novog titan-magnezij kompozita metodama metalurgije praha uz postizanje usko dizajniranih svojstava za proizvodnju biomedicinskih implantata, provedeno je iscrpno istraživanje koje uključuje: odabir i analizu karakteristika prahova, izbor tehnologije i parametara proizvodnje, izradu ispitnih uzoraka, laboratorijska ispitivanja svojstava i strukture proizvedenog materijala te njegovo iterativno usavršavanje.

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja i provedene analize moguće je donijeti slijedeće zaključke:

- Primjenom metalurgije praha moguće je proizvesti kompaktan titan-magnezij kompozit. Utvrđivanjem mogućnosti proizvodnje kompaktnog kompozitnog materijala minimalnog udjela poroziteta i visoke gustoće stvoren je preduvjet za nastavak istraživanja i naredna laboratorijska ispitivanja proizvedenih uzoraka;
- Prah titana promjera čestica od  $150\text{ }\mu\text{m}$  i magnezijev prah promjera čestica  $d\ 50 < 31\text{ }\mu\text{m}$  pokazali su se optimalnima za proizvodnju kompaktnog kompozitnog materijala. Oba odabrana tipa praha lako su dostupni što predstavlja pretpostavku za potencijalnu buduću primjenu materijala razvijenog tijekom provedenog istraživanja;
- Proces proizvodnje koji omogućuju potpunu konsolidaciju prahova te povoljna mehanička svojstva uključuje nekoliko postupaka metalurgije praha i to prema redoslijedu provođenja: miješanje prahova titana i magnezija u odgovarajućem omjeru, hladno izostatsko prešanje, vruće vakuumsko jednoosno prešanje te vruće ekstrudiranje. Tijekom ispitivanja utvrđen je signifikantan pozitivan utjecaj posljednje konsolidacijske faze, vrućeg ekstrudiranja, na kompaktnost i mehanička svojstva titan-magnezij kompozita;
- Prilikom povezivanja parametara proizvodnje i svojstava novog tipa Ti-Mg kompozita važnim faktorom se pokazao sastav kompozita tj. udjeli pojedinih vrsta prahova u sustavu. Provedenim ispitivanjima sastava i strukture kompozita utvrđen je optimalni maseni udio magnezija u kompozitu od 5 %;
- Analizom mehaničkih svojstava utvrđeno je reduciranje vrijednosti modula elastičnosti s porastom udjela magnezija u odnosu na tradicionalne ljevačke Ti legure. Statičkim mehaničkim ispitivanjem ekstrudiranih uzorka s 5 % Mg dobivene su vrijednosti modula elastičnosti  $E=84,9\text{ GPa}$ , konvencionalne granice razvlačenja

$R_{p0,2} = 434,29$  MPa, vlačne čvrstoće  $R_m = 528,70$  MPa te istezljivosti  $A = 2$  %. S obzirom da su navedene vrijednosti usporedive s onima za titan razreda 4,  $E = 108$  GPa,  $R_{p0,2} = 480$  MPa te  $R_m = 550$  MPa može se zaključiti da materijal uz redukciju modula elastičnosti pokazuje istovremeno zadržavanje visoke vlačne čvrstoće i konvencionalne granice razvlačenja nužnih za potencijalnu primjenu u obliku implantata. Rezultati dinamičkog ispitivanja provedenog prema normi za ispitivanje zubnih implantata, također su potvrdili primjenjivost proizvedenog Ti-Mg kompozita za primjenu u vidu endoprotetskih implantata;

- Ispitivanja ponašanja materijala u uvjetima korozije provedena su u dva različita medija, destiliranoj vodi i u 9 % NaCl otopini. U oba medija zabilježena je razgradnja Ti-Mg kompozita putem otapanja magnezija iz površinskih slojeva materijala. Ispitivanje elucije magnezijevih iona u destiliranoj vodi pokazalo je otapanje veće količine magnezija na uzorcima s manjim masenim udjelom magnezija i to za uzorak s 10 % Mg od  $3,0291 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ , a za uzorak s 30% Mg  $2,0228 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ . Brzina i intenzitet korozije u NaCl vodenoj otopini bila je veća za uzorak s 10 % Mg, za koji je zabilježena gustoća korozijske struje od  $281,377 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  i brzina korozije od  $5,4669$  mm/god u odnosu na uzorak s 5 % Mg za kojeg su izmjerene gustoća korozijske struje od  $145,532 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  i brzina korozije od  $2,6769$  mm/god. Jedan od ključnih preduvjeta uspješne ugradnje implantata na bazi ispitivanog materijala jest postizanje kontrolirane biokorozije u okolini bogatoj kloridnim ionima sa što manjim količinama nepoželjnih korozijskih nusprodukata te korozijskim procesom ograničenim na površinske slojeve materijala. Iz tog razloga se uzorak s masenim udjelom magnezija od 5 % pokazao još jednom optimalnim.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je postavljeni cilj istraživanja ostvaren, tj. da dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost izrade titan-magnezij kompozita s unaprijeđenim svojstvima u odnosu na tradicionalne Ti legure korištene u biomedicini. Definirani cilj je ostvaren putem potvrde postavljenih hipoteza s obzirom da se pokazalo mogućim razviti titan-magnezij kompozit te da je moguće laboratorijskim ispitivanjima i karakterizacijom materijala utvrditi promjene i povezanost svojstava i strukturnih karakteristika s parametrima korištenima tijekom proizvodnje Ti-Mg kompozita.

Provedenim istraživanjem i dobivenim rezultatima otvara se široki spektar novih područja za daljnja ispitivanja. Pritom je potrebno usmjeriti pažnju na potencijalne postupke modifikacije

svojstava i strukture ove nove vrste materijala bilo dodatnim varijacijama udjela postojećih ili dodavanjem novih komponenti u sastav, ali i dodatnim toplinsko-mehaničkim postupcima unaprijediti svojstva Ti-Mg kompozita. Pritom se kao ključni zadatak za buduća ispitivanja nameće dodatno reduciranje modula elastičnosti tj. njegovog dodatnog približavanja vrijednostima koje posjeduje koštano tkivo uz zadržavanje ostalih mehaničkih svojstava. Tijekom budućih istraživanja ove vrste kompozita također bi trebalo detaljnije analizirati postojeće površinske karakteristike poput analize pasivnih filmova na površini materijala te razmotriti razne metode modifikacije i prevlačenja površine u svrhu unapređenja procesa oseointegracije. U konačnici potencijalna komercijalizacija ove vrste Ti-Mg kompozita tj. izrada i ugradnja implantata izrađenih od ove vrste materijala zahtijeva detaljne in-vivo studije odobrene od strane stomatološke i medicinske struke.

## 8. LITERATURA

- [1] TechTrends, International reports on advanced technologies: *Metal matrix composites: technology and industrial application*, Innovation 128, 11-116, Paris, 1990
- [2] K.U. Kainer: *Metal matrix composites - custom-made materials for automotive and aerospace engineering*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
- [3] T. W. Clyne, P. J. Withers: *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [5] V. Bharath, N. Madev, V. Auradi, S. A. Kori: *Stir casting and evaluation of mechanical and wear properties*, Procedia Materials Science, Vol. 6, 1658 – 1667, 2014
- [6] G.S. Hanumanth, G.A. Irons: *Particle incorporation by melt stirring for the production of metal-matrix composites*, Journal of material science, Vol. 28, 2459-2465, 1993
- [7] R. A. Saravanan, M. K. Surappa: *Fabrication and characterisation of pure magnesium-30 vol.% SiCP particle composite*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 276, 1-302, 2000
- [8] J. Hashim, L. Looney, M. S. J. Hashmi: *Metal matrix composites-production by the stir casting method*, Journal of material processing technology, Vol. 7, 92-93, 1999
- [9] A. Sakthivel, R. Palaninathan, P. Velmurugan, R. Raghothama: *Production and mechanical properties of SiC particle-reinforced 2618 aluminum alloy composites*, Journal of Materials Science, Vol. 43, 7047-7056, 2008
- [10] K. Ranieri, C. Kiyan; A.F. Branco Costa, A. Zirpoli Simões: *Analysis of semi-solid processing for metal matrix composite synthesis using factorial design*, Mat. Res., Vol.15, 2012
- [11] P. Rohatgi, R. Asthana: *The solidification of metal-matrix particulate composites*, JOM, Vol. 43, 35-41, 1991
- [12] M.A. H. Howes: *Ceramic-reinforced mmc fabricated by squeeze casting*, JOM, Vol. 38, 28-29, 1986
- [13] A. Mortensen, V.J. Michaud, C.Merton, C. Flemings: *Pressure-infiltration processing of reinforced aluminum*, JOM, Vol. 45, 36-43, 1993

- [14] P. Vishwanath, N. Suneelkumar: *Characterization of mechanical properties of aluminium alloy metal matrix composites*, International Journal of Engineering Research & Technology, Vol. 3, 2014
- [15] T.R. Vijayaram, S. Sulaiman, A.M.S. Hamouda, M.H.M. Ahmad: *Fabrication of fiber reinforced metal matrix composites by squeeze casting technology*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 178, 34–38, 2006
- [16] R.X. Li, R.D. Li, Y.H. Bai, Y.D. Qu, X.G. Yuan: *Effect of specific pressure on microstructure and mechanical properties of squeeze casting ZA27 alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 20, 59–63, 2010
- [17] R.S. Rana, R. Purohit, S. Das: *Review of recent studies in Al matrix composites*, International Journal of Scientific & Engineering Research, Vol. 3, 2012
- [18] <http://www.dwa-dra.com>
- [19] T.W. Clyne, P.J. Withers: *An introduction to metal matrix composites*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [20] J.I. Erausquin: *Reinforcement of austenitic manganese steel with (TiMo) carbide particles previously synthesized by SHS*, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, C. Sikalidis (Ed.), InTech, 2011
- [21] D.H. Kirkwood, M. Suéry, P. Kapranos, H.V. Atkinson, K.P. Young: *Semi-solid processing of alloys*, Springer Series in Materials Science, Vol. 124, 2010
- [22] M. Gupta, F. Mohamed, E. Lavernia, T. S. Srivatsan: *Microstructural evolution and mechanical properties of SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate-reinforced spray-deposited metal-matrix composites*, Journal of Materials Science, Vol. 28, 2245-2259, 1992
- [23] I. Dutta, S. M. Allen, J. L. Hafley: *Effect of reinforcement on the aging response of cast 6061 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites*, Metallurgical Transactions A, Vol. 22, 2553-2563, 1991
- [24] S. Jayalakshmi, M. Gupta: *Metallic amorphous alloy reinforcements in light metal matrices*, Springer briefs in Materials, 2015
- [25] V. Tvergaar: *Analysis of tensile properties for a whisker-reinforced metal-matrix composite*, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, 185–194, 1990
- [26] Suraj P. Rawal: *Metal-matrix composites for space applications*, Journal of materials, Vol. 4, 14-17, 2001
- [27] M. Rosso: *Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 175, 364-375, 2006



- [28] K. Miloš, I. Jurić, P. Škorput: *Aluminium-based composite materials in construction of transport means science in traffic and transport*, Promet – Traffic&Transportation, Vol. 23, 87-96, 2011
- [29] X.L. Shi, F.M. Xu, Z.J. Zhang, Y.L. Dong, Y.Tan, L. Wang, J.M. Yan: *Mechanical properties of hot-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composites*, Materials Science and Engineering A, Vol. 527, 4646–4649, 2010
- [30] J. Verma, A. Kumar, R. Chandrakar, R. Kumar: *Processing of 5083 aluminum alloy reinforced with alumina through microwave sintering*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, Vol. 11, 1126-1131, 2012
- [31] K. Tohgo, G. J. Weng: *A progressive damage mechanics in particle-reinforced metal-matrix composites under high triaxial tension*, J. Eng. Mater. Technol., Vol. 116, 414-420, 1994
- [32] N. Chawla, J. W. Jones, C. Andres, J. E. Allison: *Effect of SiC volume fraction and particle size on the fatigue resistance of a 2080 Al/SiC composite*, Metallurgical and materials transactions A: Physical metallurgy and materials science, Vol. 29, 2834-2854, 1998
- [33] J. Goodier: *Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws*, Journal of Applied Mechanics, Vol. 55, 39-44, 1933
- [34] F. J. Humphreys, A. Basu, M. R. Djazeb: *The microstructure and strength of particulate metal-matrix composites*, Proceedings of 12th risø international symposium on materials science, 51–66, 1991
- [35] R.M. Aikin: *The mechanical properties of in-situ composites*, JOM, Vol. 49, 35-39, 1997
- [36] K.B. Nie, K.K. Deng, X.J. Wang, W.M. Gan, F.J. Xu, K. Wu, M.Y. Zheng: *Microstructures and mechanical properties of SiCp/AZ91 magnesium matrix nanocomposites processed by multidirectional forging*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 622, 1018–1026, 2015
- [37] W.H. Hunt: *Processing and Fabrication of Advanced Materials*, The minerals and metal materials society, Arizona, 663–683, 1994
- [38] T.S. Sudarshan, T.S. Srivatsan: *Rapid solidification technology: an engineering guide*, CRC Press, 1993
- [39] Delaware Composites Design Encyclopedia: *Micromechanical Materials Model*, University of Delaware, Vol. 2, 1990
- [40] D.B. Miracle: *Metal matrix composites – From science to technological significance*, Composites Science and Technology, Vol. 65, 2526-2540, 2005

- [41] D. Sujan, Z. Oo, M. E. Rahman, M. A. Maleque, C. K. Tan: *Physio-mechanical properties of aluminium metal matrix composites reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC*, Engineering and Technology, Vol. 6, 8-25, 2012
- [42] V. Ivušić, M. Franz, Đ. Španiček, L. Ćurković: *Materijali I*, FSB, Zagreb, 2011
- [43] A. Kelly: *Comprehensive composite materials*, Metal matrix composites, Vol. 3, Pergamon, 2000
- [44] W.A. Logsdon, P.K. Liaw: *Tensile, fracture toughness and fatigue crack growth rate properties of silicon carbide whisker and particulate reinforced aluminum metal matrix composites*, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 24, 737–751, 1986
- [45] S.S. Yau: *Fatigue of metal matrix composite materials*, Materials Science and Engineering, Vol. 82, 45–57, 1986
- [46] M.J. Couper, K. Xia: *Review of recent studies in Al matrix composites*, Metal Matrix Composites - Processing, Microstructure and Properties, Eds. N. Hansen et al., Riso National Laboratory, Denmark, 1991
- [47] N. Chawla, Y.L. Shen: *Mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites*, Advanced Engineering Materials, Vol. 3, 357–370, 2001
- [48] G.M. Vyletel, J.E. Allison, D.C. Van Aken: *Effect of microstructure on the cyclic response and fatigue behavior of an XDTM aluminum metal matrix composite*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, 2405-2410, 1991
- [49] C. Li, F. Ellyin: *A micro-macro correlation analysis for metal matrix composites undergoing multiaxial damage*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 214, 115, 1996,
- [50] P. Mikell, J. Groover: *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems*, Technology & Engineering, Wiley & Sons, 2010
- [51] H.A. Al-Qureshi, M.R.F. Soares, D. Hotza, M.C. Alves, A.N. Klein: *Analyses of the fundamental parameters of cold die compaction of powder metallurgy*, Journal of materials processing technology, Vol. 199, 417–424, 2008
- [52] <http://www.mpif.org/IntroPM/process.asp?linkid=2>
- [53] S.A. Miller, R.J. Murphy: *A gas-water atomization process for producing amorphous powders*, Scripta Metallurgica, Vol.13, 673–676, 1979
- [54] X. Dang, R. Liang, L. Zhou, L. Yang, X. Liu, X. Zhao: *Novel gas atomization device for preparing ultra fine metal powder*, Advanced Materials Research, Vol. 291-294, 741-744, 2008
- [55] C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida: *Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure*, Foundry Technology, Vol. 29, 470-475, 2002

- [56] A.C. Ferro, M.P. Caldas, J. Brito Correia: *Grain boundary alumina precipitation during internal oxidation of Cu-Al water atomized powders*, Materials Science Forum, Vol. 207-209, 721-724, 1996
- [57] G. Sergueevitch Bobrovitchii, M. Filgueira: *Centrifugal atomization of metals: thermodynamics of the process*, Materials Science Forum, Vol. 9, 498-499, 2005
- [58] E.J. Lavernia, T. S. Srivatsan: *The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications*, Journal of Materials Science, Vol. 45, 287-325, 2010
- [59] R. Méreau, MT. Rayez, JC. Rayez, F. Caralp, R. Lesclaux: *Theoretical study on the atmospheric fate of carbonyl radicals: kinetics of decomposition reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 3, 4712-4717, 2001
- [60] F.F. Lange: *Powder processing science and technology for increased reliability*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, 3–15, 1989
- [61] R.M. German: *Powder Injection Moulding*, Metals Powder Industries Federation, New Jersey, 1990
- [62] A.C. Gonçalves: *Metallic powder injection molding using low pressure*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 118, 193–198, 2001
- [63] <http://www.egr.msu.edu/~pkwon/me478/powder.pdf>
- [64] L.P. Martin, D. Nagle, M. Rosen: *Effect of particle size distribution upon specific surface area and ultrasonic velocity in sintered ceramic powders*, Materials Science and Engineering: A Vol. 246, 151–160, 1998
- [65] D.S. Phadke, J.L. Eichorst: *Evaluation of particle size distribution and specific surface area of magnesium stearate*, Vol. 17, 901-906, 1991
- [66] B.K. Datta: *Powder metallurgy: an advanced technique of processing engineering materials*, PHI Learning, 2012
- [67] V. Marinov: *Manufacturing processes for metal products - Powder metallurgy*, Kendall Hunt Publishing, 2010
- [68] A.K. King: *Ceramic Technology and Processing*, William Andrew Publishing, Inc., New Delhi, 2002
- [69] <http://www.slideshare.net/shunty12/5-powder-metallurgy>
- [70] D. Dinger: *Characterization techniques for ceramists*, Morris Publishing, SAD, 2005
- [71] R.H. Todd, A.K. Dell, L. Alting: *Manufacturing Processes Reference Guide*, 1st Edition, Industrial Press Inc., New York, 1994

- [72] H. Shen, Z. Li, B. Günther, A.V. Korznikov, R.Z. Valiev: *Influence of powder consolidation methods on the structural and thermal properties of a nanophase Cu-50wt%Ag alloy*, Nanostructured Materials, Vol. 6, 385-388, 1995
- [73] P.J. James: *Particle deformation during cold isostatic pressing of metal powders*, Powder Metallurgy, Vol. 20, 199-204, 1976
- [74] G.S. Upadhyaya: *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, 1998
- [75] S.H. Hong, K.H. Chung: *Effects of vacuum hot pressing parameters on the tensile properties and microstructures of SiC-2124 Al composites*, Materials Science and Engineering: A, Vol.194,165–170, 1995
- [76] G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworths Monographs in Materials, Butterworth-Heinemann, 1984
- [77] W.C. Harrigan Jr: *Commercial processing of metal matrix composites*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 244, 75-79, 1998
- [78] Y. J. Seo, K. D. Yun, H. S. Kim, S.W. Park: *Adaptability of zirconia core fabricated by cold isostatic pressing*, J Korean Acad Prosthodont., Vol. 48, 143-150, 2010
- [79] S.R. Martins, W.Z. Misiolek: *Consolidation of particulate materials in extrusion*, Rev. Particulate Mater., Vol. 4, 43–70, 1996
- [80] M. Galanty, P. Kazanowski, P. Kansuwan, W.Z. Misiolek: *Consolidation of metal powders during the extrusion process*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 125, 491-496, 2002
- [81] T.V. Christy, N. Murugan, S. Kumar: *Comparative study on the microstructures and mechanical properties of Al 6061 alloy and the MMC Al 6061/TiB<sub>2</sub>/12<sub>p</sub>*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 9, 57-65, 2010
- [82] J. Blaha: *New manufacturing process for Wankel engine based components*, Proceedings EuroPM 2012, Basel, 2012
- [83] M.C. Hacker, A.G. Mikos: *Trends in tissue engineering research*, Tissue Eng., Vol. 12, 2049–2057, 2006
- [84] N. Huebsch, D. J. Mooney: *Inspiration and application in the evolution of biomaterials*, Nature, Vol. 462, 426–432, 2009
- [85] M.J. Lysaght, A.J. O’Loughlin: *Demographic scope and economic magnitude of contemporary organ replacement therapies*, ASAIO, Vol. 46, 515-521, 2000
- [86] <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/introbiomat.html>

- [87] P.A. Sharp, R. Langer: *Promoting convergence in biomedical science*, Science, Vol. 333, 527, 2011
- [88] <http://nebm.ist.utl.pt/repositorio/download/2703/10>
- [89] D. F. Williams: *Advanced applications for materials implanted within the human body*, Materials Science and Technology, Vol. 3, 797-806, 1987
- [90] M.A. Listgarten: *Soft and hard tissue response to endosseous dental implants*, The Anatomical Record, Vol. 245, 410–425, 1996
- [91] M. Saito, A. Maruoka, T. Mori, N. Sugano, K. Hino: *Experimental studies on a new bioactive bone cement: hydroxyapatite composite resin*, Biomaterials, Vol. 15, 156-160, 1994
- [92] S. Schepers, E. J. G. Ducheyne, L. Barbier: *Bioactive glass particles of narrow size range: a new material for the repair of bone defect*, Implant Dentistry, Vol. 2, 151-156, 1993
- [93] Y.T. Sul, Y. Jeong, C. Johansson, T. Albrektsson: *Oxidized, bioactive implants are rapidly and strongly integrated in bone, part 1 – experimental implants*, Clinical Oral Implants Research, Vol. 17, 521–526, 2006
- [94] D.F. Williams: *Definitions in biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, 1987
- [95] A.F. Mavrogenis, R. Dimitriou, J. Parvizi, G.C. Babis: *Biology of implant osseointegration*, J Musculoskelet Neuronal Interact, Vol. 9 61-71, 2009
- [96] B. Ristić, Z. Popović, D. Adamović, G. Devedžić: *Izbor biomaterijala u ortopedskoj hirurgiji*, Vojnosanitetski preglad, Vol. 67, 847-855, 2010
- [97] T. Albrektsson, C. Johansson: *Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration*, European spine journal, Vol.10, 96-101, 2011
- [98] R. Depprich et al.: *Osseointegration of zirconia implants compared with titanium: an in vivo study*, Head & face medicine, Vol. 4, 2008
- [99] C.M. Stanford, J.C. Keller: *The concept of osseointegration and bone matrixexpression*, Critical reviews in oral biology and medicine, Vol.2, 83-100, 1991
- [100] G. Mendonça, F.J. Aragão, L.F. Cooper: *Advancing dental implant surface technology- from micron- to nanotopography*, Biomaterials, Vol.29, 3822-3835, 2008
- [101] R. Dimitriou, G.C. Babis: *Biomaterial osseointegration enhancement with biophysical stimulation*, J Musculoskelet Neuronal Interact., Vol. 7, 253-265, 2007
- [102] L.O. Bouma: *Osseointegration in dentistry: an overview*, Journal of prosthodontics, Vol. 14, 147–149, 2005

- [103] [http://www.teachpe.com/anatomy/bone\\_structure.php](http://www.teachpe.com/anatomy/bone_structure.php)
- [104] R.T. Bothe, L.E. Beaton, H.A. Davenport: *Reaction of bone to multiple metallic implants*, Surg., Gynecol. Obstet., Vol. 71, 598–602, 1940
- [105] M. Franchi, M. Fini, G. Giavaresi, V. Ottani: *Peri-implant osteogenesis in health and osteoporosis*, Micron, Vol. 36, 630-634, 2005
- [106] <http://www.bocindia.org/osseointegration/>
- [107] Y. Oshida: *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, Elsevier - Technology & Engineering, 2010
- [108] D. Buser, R.K. Schenk, S. Steinemann, J.P. Fiorellini, C.H. Fox, H. Stich: *Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants*, J Biomed Mater Res., Vol. 25, 889-902, 1991
- [109] T. Albrektsson, C. Johansson: *Implant dentistry - a rapidly evolving practice*, Journal of biomedical materials research, Vol.25, 889-902, 2001
- [110] Y. Oshida: *Requirements for successful biofunctional implants*, The 2nd international symposium on advanced biomaterials, 5-10, 2000
- [111] L.F. Cooper: *A role for surface topography in creating and maintaining bone at titanium endosseous implants*, The Journal of Prosthetic Dentistry, Vol.84, 522-534, 2000
- [112] M. Ramazanoglu, Y. Oshida: *Osseointegration and bioscience of implant surfaces - current concepts at bone-implant interface*, INTECH Open Access Publisher, 2011
- [113] B. Basu, D.S. Katti, A. Kumar: *Advanced biomaterials: fundamentals, processing, and applications*, Wiley-American Ceramic Society, 2009
- [114] Y.L. Chang, D. Lew, J.B Park, J.C. Keller: *Biomechanical and morphometric analysis of hydroxyapatite-coated implants with varying crystallinity*, Journal of oral and maxillofacial surgery, Vol.57, 1096-1108, 1999
- [115] J.M. Anderson, A. Rodriguez, D.T. Chang: *Innate and adaptive immune responses in tissue engineering*, Elsevier seminars in immunology, Vol. 20, 86–100, 2008
- [116] P.I. Albrektsson, H.A. Brånemark, J. Lindström: *Osseointegrated titanium implants: requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man*, Acta Orthopaedica, Vol. 52, 155-170, 1981
- [117] P. Moshayedi, G. Ng, J.C. Kwok, G.S. Yeo GS, C.E. Bryant, J.W. Fawcett, K. Franze, J. Guck: *The relationship between glial cell mechanosensitivity and foreign body reactions in the central nervous system*, Biomaterials, Vol. 35, 3919-25, 1985

- [118] K. Asaoka, N. Kuwayama, O. Okuno, I. Miura: *Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants*, Journal of biomedical materials research, Vol. 19, 699–713, 1985
- [119] J.D. Bobyn, E.S. Mortimer, A.H. Glassman, C.A. Engh, J.E. Miller, C.E. Brooks: *Producing and avoiding stress shielding: laboratory and clinical observations of noncemented total hip arthroplasty*, Clinical Orthopaedics & Related Research, Proceedings of the hip society, 79-96, 1992
- [120] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li: *New developments of ti-based alloys for biomedical applications*, Materials, Vol. 7, 1709-1800, 2014
- [121] J. Wolff: *The law of bone remodeling*, Berlin Heidelberg New York: Springer, 1986
- [122] H.M. Frost: *Wolff's law and bone's structural adaptations to mechanical usage: an overview for clinicians*, The Angle Orthodontist, Vol. 64, 175–188, 1994
- [123] <http://nebm.ist.utl.pt/repositorio/ficheiros/2703>
- [124] R.L. Duncan, C.H. Turner: *Mechanotransduction and the functional response of bone to mechanical strain*, Calcified Tissue International, Vol. 57, 344–358, 1995
- [125] J.R. Davis: *Overview of biomaterials and their use in medical devices*, ASM International, , DOI: 10.1361/hmmd2003p001, 2003
- [126] J.V. Bono: *Revision total hip arthroplasty*, J.V. Bono et al. Ed., Springer Science & Business Media, 1999
- [127] D. Brune: *Metal release from dental biomaterials*, Biomaterials, Vol. 7, 163-175, 1986
- [128] J. Lévesque, H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani: *Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials*, Acta biomaterialia, Vol. 4, 284-295, 2008
- [129] D. Williams: *An introduction to medical and dental materials, concise encyclopedia of medical and dental materials*, D. Williams, Ed., Pergamon Press and The MIT Press, 17-20, 1990
- [130] B. Dhandayuthapani, Y. Yoshida, T. Maekawa, D. Sakthi Kumar: *Polymeric scaffolds in tissue engineering application: a review*, International Journal of Polymer Science, Vol. 2011 doi.org/10.1155/2011/290602, 2011
- [131] J. Burdick, S. Anseth: *New directions in photopolymerizable biomaterials*, MRS Bulletin, Vol. 27, 130-136, 2002
- [132] H.K. Kim et al.: *Injectable in situ-forming ph/thermo-sensitive hydrogel for bone tissue engineering*, Tissue Eng. Part A, Vol.1, 923-933, 2008

- [133] J. Kwon Oha, D. Ik Leea, J. M. Park: *Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications*, Progress in Polymer Science, Vol. 34, 1261–1282, 2009
- [134] J. Venugopal, M. P. Prabhakaran, Y. Zhang, S. Low, A.T. Choon, S. Ramakrishna: *Biomimetic hydroxyapatite-containing composite nanofibrous substrates for bone tissue engineering*, Phil. Trans. R. Soc. A, Vol. 368, 2065-208, 2010
- [135] D. Ćorić, T.Filetin: *Materijali u zrakoplovstvu*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012
- [136] O. Ige, E. Lasisi, E. Umoru, S. Aribio: *Natural Products: A Minefield of Biomaterials*, Materials Science, Vol. 2012, doi.org/10.5402/2012/983062, 2012
- [137] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002
- [138] <http://web-o-rama.net/titanium/1properties.html>
- [139] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia: *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, Progress in Materials Science, Vol. 54, 397–425, 2009
- [140] R. Van Noort: *Titanium: The implant material of today*, Journal of Materials Science, Vol. 22, 3801-3811, 1987
- [141] T. Akahoria, M. Niinomi: *Fracture characteristics of fatigued Ti–6Al–4V ELI as an implant material*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 243, 237-243, 1998
- [142] H. Hermawan, D. Ramdan, J.R.P. Djuansjah: *Metals for biomedical applications*, Biomedical Engineering - From Theory to Application, R.Fazel (Ed.), ISBN: 978-953-307-637-9, 2011
- [143] M. Niinomi: *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering A, Vol. 243, 231-236, 1998
- [144] G. Lütjering, J. C. Williams: *Titanium*, Springer Science & Business Media, Technology & Engineering, 2007
- [145] X. Liua, P.K. Chub, C. Dinga: *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*, Materials Science and Engineering R Reports, Vol. 47, 59-121, 2005
- [146] M. Long, H.J Rack: *Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective-review*, Biomaterials, Vol. 19, 1621-1639, 1998
- [147] M. Özcan, C. Hämmerle: *Titanium as a reconstruction and implant material in dentistry:advantages and pitfalls*, Materials, Vol. 5, 1528-1545, 2012



- [148] M. J. Donachie: *Titanium - A Technical Guide*, 2nd edition, ASM International, 2002
- [149] S. Young-Taeg, B. Carina, J. Sarunas, A. K. Petronisc, J. Yongsoo, et al.: *Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition*, Biomaterials, Vol. 23, 491–501, 2002
- [150] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mah: *Structure and composition of passive titanium oxide films*, Materials Science and Engineering B, Vol. 47, 235-243, 1997
- [151] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C.J. Andres, S.T. Hovijitra, M.T. Barco, D.T. Brown: *Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys*, J Prosthet Dent. Vol. 85, 195-202, 2001
- [152] <http://www.medicalexpress.com>
- [153] K. Wang: *The use of titanium for medical applications in the USA*, Materials Science and Engineering A, Vol. 213, 134–137, 1996
- [154] U. Zwicker, K. Buhler, R. Muller, H. Beck, H.J. Schmid, J. Ferstl: *Mechanical Properties and Tissue Reactions of a Titanium Alloy for Implant Material*, Titanium'80, Science and Technology, Metallurgical Society of AIME, Vol. 1, 505-514, 1980
- [155] M. Fellah, M. Labaiz, O. Assala, et al.: *Tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Total Hip Prosthesis*, Advances in Tribology, Vol. 2014, Article ID 451387, 13 pages, 2014
- [156] H. J. Agins, N. W. Alcock, M. Bansal, E. A. Salvati, P. D. Wilson, P. Pellicci, P. G. Bullough: *Metallic wear in failed titanium-alloy total hip replacements - A histological and quantitative analysis*, Journal of Bone and Joint Surgery, Vol. 170, 347-356, 1988
- [157] V.G. Langkamer, C.P. Case, P. Heap, A. Taylor, C. Collins, M. Pearse, L. Solomon: *Systemic distribution of wear debris after hip replacement. A cause for concern*, J Bone Joint Surg, Vol. 74, 831-839, 1992
- [158] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro: *Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 243, 244-249, 1998F
- [159] TW Duerig: *Engineering aspects of shape memory alloys*, Butterworth-Heinemann, 1990
- [160] G.B. Kauffman, I. Mayo: *The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications*, The Chemical Educator, Vol. 2, 1–21, 1997

- [161] E.B. Taddei, V.A.R. Henriques, C.R.M. Silva, C.A.A. Cairo: *Production of new titanium alloy for orthopedic implants*, Materials Science and Engineering: C, Vol. 24, 683-687, 2004
- [162] M. Abdel, H. Gepreel, M. Niinomi: *Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 20, 407-415, 2013
- [163] M.T. Mohammed, Z. A. Khan, A. N. Siddiquee: *Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review*, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering Vol.8, 772-777, 2014
- [164] J.I. Qazi, H. J. Rack: *Metastable Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications*, Advanced Engineering Materials, Vol.7, 993–998, 2005
- [165] X. Tang, T. Ahmed, H. J. Rack: *Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys*, Journal of Materials Science, Vol. 35, 1805-1811, 2000
- [166] M. Niinomi, K. Maruyama, M. Ikeda, M. Hagiwara, S. Akiyama: *Developments of Dental Precision Casting Technology for Biomedical  $\beta$ -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy*, Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute of Metals, 1501-1504, 2007
- [167] M. Niinomi: *Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods*, Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 4, 445-454, 2003
- [168] E. Schneider, C. Kinast, J. Eulenberger, D. Wyder, G. Eskilsson, S.M. Perren: *A comparative study of the initial stability of cementless hip prostheses*, Clinical Orthopaedics and Related Research, Vol. 248, 200–209, 1989
- [169] S. Kujala, J. Ryhänen, A. Danilov, J. Tuukkanen: *Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute*, Biomaterials, Vol.25, 4691-4697, 2003
- [170] X.J. Wang, Y.C. Li, J.Y. Xiong, P.D. Hodgson, C.E. Wen: *Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications*, Acta Biomaterialia, Vol. 5, 3616-3624, 2009
- [171] C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina: *Processing of biocompatible porous Ti and Mg*, Scripta Materialia, Vol. 45, 1147-1153, 2001
- [172] C.E. Wen, Y. Yamada, P.D. Hodgson: *Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications*, Mater. Sci. Eng. C, Vol. 26, 1439-1444, 2006
- [173] V. Krishna, S. Bose, A. Bandyopadhyay: *Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants*, Journal Acta Biomaterialia, Vol.3, 997-1006, 2007

- [174] M.C. Saha, H. Mahfuz, U.K. Chakravarty, M. Uddin, M. Kabir, E. Jeelani: *Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams*, Mater. Sci. Eng. A , Vol. 406, 328-336, 2005
- [175] R.E. Raj, B.S.S. Daniel: *Structural and compressive property correlation of closed-cell aluminum foam*, J. Alloy. Compd., Vol. 467, 550-556, 2009
- [176] N. Tuncer, G. Arslan, E. Maire, L. Salvo: *Investigation of spacer size effect on architecture and mechanical properties of porous titanium*, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 530, 633-642, 2011
- [177] O. Zinger, K. Anselme, A. Denzer, P. Habersetzer, M. Wieland, J. Jeanfils, P. Hardouin, D. Landolt: *Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography*, Biomaterials, Vol. 25, 2695-2711, 2004
- [178] B.D. Boyan, T.W. Hummert, D.D. Dean, Z. Schwartz: *Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response*, Biomaterials, Vol. 17, 137-146, 1996
- [179] M. Jayaraman, U. Meyer, M. Buhner, U. Joos, H.P. Wiesmann: *Influence of titanium surfaces on attachment of osteoblast-like cells in vitro*, Biomaterials, Vol. 25, 625-631, 2004
- [180] K. Kuroda, M. Okido: *Hydroxyapatite Coating of Titanium Implants Using Hydroprocessing and Evaluation of Their Osteoconductivity*, Bioinorganic Chemistry and Applications, Vol. 2012, Article ID 730693, 7 pages, 2012, doi:10.1155/2012/730693
- [181] Huaxia Ji, C. B. Ponton, P. M. Marquis: *Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 3, 283-287, 1992
- [182] R.B. Heimann, H. Kurzweg, D.G. Ivey, M.L. Wayman: *Microstructural and in vitro chemical investigations into plasma-sprayed bioceramic coatings*, Inc. J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.), Vol. 43, 441-450, 1998
- [183] O. Albayrak, O. El-Atwani, S. Altintas: *Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite*, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, 2482-2487, 2008
- [184] K. Hayashi, N. Matsuguchi, K. Uenoyama, T. Kanemaru, Y. Sugioka: *Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials*, J Biomed Mater Res., Vol. 23, 1247-1259, 1989
- [185] T.M. Freyman, I.V. Yannas, L.J. Gibson: *Cellular materials as porous scaffolds for tissue engineering*, J Biol Chem, Vol. 274, 918-923, 2001

- [186] J.A. Bojescul, J.S. Xenos, J.J. Callaghan, C.G. Savory: *Results of porous-coated anatomic total hip arthroplasty without cement at fifteen years: A concise follow-up of a previous report*, J. Bone Joint Surg. Am, Vol. 85, 1079–1083, 2003
- [187] C. Oldani, A. Dominguez: *Titanium as a biomaterial for implants, recent advances in arthroplasty*, Dr. Samo Fokter (Ed.), ISBN: 978-953-307-990-5, InTech, 2012
- [188] L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo: *Processing of Elemental Titanium by Powder Metallurgy Techniques*, Materials Science Forum, Vol. 765, 383-387, 2013
- [189] F.H. Froes, D. Eylon, G.E. Eichelman, H.M. Burte: *Developments in Titanium Powder Metallurgy*, J. Metals, Vol. 32, 47-54, 1980
- [190] F.H. Froes, D. Eylon: *Powder Metallurgy of Titanium Alloys - A Review*, Powder Metall., Vol. 17, 163-167, 1985
- [191] C. Cui, B.M. Hu, L. Zhao, S. Liu: *Titanium alloy production technology, market prospects and industry development*, Materials & Design, Vol. 32, 1684–1691, 2011
- [192] W. Niu, C. Bai, G. Qiu, Q. Wang: *Processing and properties of porous titanium using space holder technique*, Materials Science and Engineering A, Vol. 506, 148–151, 2009
- [193] A. Hossein Mansourighasri, N. Muhamad, A.B. Sulong: *Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 212, 83–89, 2012
- [194] I.H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S.H. Hanada: *Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering*, Scripta Materialia, Vol. 49, 1197–1202, 2003
- [195] A. Nouria, X.B. Chen, P.D. Hodgson, C.E. Wend: *Preparation and Characterisation of New Titanium Based Alloys for Orthopaedic and Dental Applications*, Advanced Materials Research, Vols. 15-17, 71-77, 2007
- [196] Y. Yanga, K.H. Kim, C.M. Agrawal, J.L. Ong: *Interaction of hydroxyapatite–titanium at elevated temperature in vacuum environment*, Biomaterials, Vol. 25, 2927–2932, 2004
- [197] N. Saris: *Magnesium- an update on physiological, clinical and analytical aspects*, Clin Chim Acta, Vol. 294, 1–26, 2000
- [198] H. Zreiqat, C. R. Howlett, A. Zannettino, P. Evans, G. Schulze-Tanzil, C. Knabe C, et al.: *Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants*, J Biomed Mater Res, Vol. 62, 175–184, 2002
- [199] Y. Yamasaki, Y. Yoshida, M. Okazaki, A. Shimazu, T. Uchida, T. Kubo T, et al.: *Synthesis of functionally graded MgCO<sub>3</sub> apatite accelerating osteoblast adhesion*, J Biomed Mater Res, Vol. 62, 99–105, 2002

- [200] B.L. Mordike, T. Ebert: *Magnesium: Properties-applications-potential*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 302, 37–45, 2001
- [201] H.S. Brar, M.O. Platt, M. Sarntinoranont, P.I. Martin, M.V. Manuel: *Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants*, Journal of materials, Vol. 61, 31-34, 2009
- [202] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. J. Wirth et al.: *In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*, Biomaterials Vol. 26, 3557–3563, 2005
- [203] E. McBride: *Absorbable metal in bone surgery*, J AmMed Assoc, Vol. 111, 2464–2467, 1938
- [204] N.T. Kirkland: *Magnesium Biomaterials – Past, Present and Future*, Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 47, 322-328, 2012
- [205] J. Tang, J. Wang , X. Xie, P. Zhang, Y. Lai, Y. Li, L. Qin: *Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications*, Journal of Orthopaedic Translation, Vol. 1, 41–48, 2013
- [206] I. Johnson, H. Liu: *A study on factors affecting the degradation of magnesium and a magnesium-yttrium alloy for biomedical applications*, PLoS ONE, Vol. 8, 2013
- [207] W. A. Ferrando: *Review of Corrosion and Corrosion Control of Magnesium Alloys and Composites*, Journal of Materials Engineering, Vol. 11, 299–313, 1989
- [208] G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Nairn: *The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions*, Corrosion Science, Vol. 39: 1981–2004, 1997
- [209] L. Li, J. Gao, Y. Wang: *Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid*, Surface & Coatings Technology, Vol. 2, 92–98, 2004
- [210] G. Song, A. Atrens: *Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance*, Advanced Engineering Materials, Vol. 5, 837–858, 2003
- [211] P. K. Chu, Y. C. Xin, K. F. Huo, H. Tao, G. Y. Tang: *Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment*, Acta Biomaterialia, Vol. 4, 2008–2015, 2008
- [212] G.U. Xue-Nan, Z. Yu-Feng: *A review on magnesium alloys as biodegradable materials*, Front. Mater. Sci. China, Vol. 4, 111–115, 2010
- [213] M. P. Staigera, A. M. Pietaka, J. Huadmaia, G. Diasb: *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials - A review*, Biomaterials, Vol. 27, 1728–1734, 2006

- [214] X.N. Gu, Y.F. Zheng, Q.X. Lan: *Surface modification of Mg-1Ca alloy to slow down its biocorrosion by chitosan*, Biomedical Materials, Vol. 4, 2009
- [215] X. Gu a, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi: *In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys*, Biomaterials, Vol. 30, 484–498, 2009
- [216] J. Waterman, M.P. Staiger: *Coating systems for magnesium-based biomaterials - state of the art*, Magnesium Technology, John Wiley & Sons, 2011
- [217] J. Umeda, M. Kawakami, K. Kondoh, E. Ayman, H. Imai: *Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 123, 649–657, 2010
- [218] P. Perez, G. Garces, P. Adeva: *Mechanical properties of a Mg–10 (vol.%)Ti composite*, Composites Science and Technology, Vol. 64, 145–151, 2004
- [219] V.V. Bhanu Prasad, B.V.R. Bhat, Y.R Mahajan, P Ramakrishnan: *Structure–property correlation in discontinuously reinforced aluminium matrix composites as a function of relative particle size ratio*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 337, 179–186, 2002
- [220] A. Slipenyuk, V. Kuprin, Y. Milman, J.E. Spowart, D.B. Miracle: *The effect of matrix to reinforcement particle size ratio (PSR) on the microstructure and mechanical properties of a P/M processed AlCuMn/SiCp MMC* : Materials Science and engineering: A, Vol. 381, 165–170, 2004
- [221] O.D Neikov, I.B. Murashova, N.A. Yefimov, S. Naboychenko: *Handbook of non-ferrous metal powders: Technologies and applications*,
- [222] Rev. LatinAm. Met. Mat. v.23 n.1 Caracas 2003 Relationship between particle size and manufacturing processing and sintered characteristics of iron powders F. Sánchez1, A. M. Bolarín1, P. Molera2, J. E. Mendoza1 and M. Ocampo1
- [223] Huber+Suhner RF connector guide, 4th edition, Huber+Suhner AG, Switzerland, 2007
- [224] EN ISO 14801:2003, Fatigue test for endosseous dental implants, 2003
- [225] I. Bervida: *Degradacija TiMg legura*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [226] L. Brown, T. Holme: *Chemistry for Engineering Students*, Cengage learning publishing, USA, 2011
- [227] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTU040>

## ŽIVOTOPIS

Mateja Šnajdar Musa rođena je 1983. u Zagrebu gdje je pohađala osnovnu školu Augusta Šenoae. 1998. godine upisuje V gimnaziju u Zagrebu nakon koje 2002. upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu na kojem je diplomirala 2008. i stekla titulu magistre inženjerke strojarstva. Po završetku studija zapošljava se na Fakultetu strojarstva i brodogradnje kao znanstveni novak pri Zavodu za materijale i upisuje poslijediplomski doktorski studij smjera Materijali. Tijekom studija boravi 7 mjeseci u Australiji na University of New South Wales-u u Sydney u sklopu poslijediplomske razmjene.

Sudjeluje u izvođenju nastave iz kolegija Materijali I, Materijali II, Materijali u brodogradnji, Materijali u zrakoplovstvu, Karakterizacija materijala, Struktura i svojstva materijala te Laboratorijska ispitivanja materijala. Tijekom rada u Laboratoriju za materijalografiju sudjeluje u mnogim stručno-znanstvenim ekspertizama na području fraktografije i karakterizacije materijala. Objavila je više radova u znanstvenim časopisima te je sudjelovala na mnogim konferencijama s međunarodnom i domaćom recenzijom.

Područje istraživanja kojim se bavi uključuje tehnologije proizvodnje novih metalnih kompozita i materijala s naglaskom na biomedicinskoj primjeni. Tajnik je i aktivni član udruge AMAC FSB te je član i rizničar Hrvatskog društva za materijale i tribologiju u sklopu kojeg je član organizacijskog odbora međunarodnog stručnog savjetovanja MATRIB. Urednica je dvaju zbornika radova s međunarodnom recenzijom Matrib 2010 i Matrib 2014. Služi se engleskim u govoru i pismu te pasivno talijanskim jezikom. Udana je i majka sina.

## BIOGRAPHY

Mateja Šnajdar Musa was born in Zagreb in 1983 where she attended August Šenoa primary school. In 1998 she enrolled in 5<sup>th</sup> Gymnasium in Zagreb after which she went to Faculty of mechanical engineering and naval architecture, University of Zagreb. She graduated in 2008, and started here postgraduate study with position of junior research assistant at Department for materials at FAMENA. She was a part of postgraduate research exchange in Australia in 2011, at University of New South Wales in duration of 7 months. She worked with prof. Mark Hoffman in the field of equal channel angular pressing influence on fatigue behavior of aluminium alloys used in aeronautics.

Her activities at Department of materials, Faculty of mechanical engineering and naval architecture include teaching in courses such as: Materials 1, Materials 2, Materials in naval architecture, Materials in aeronautics, Structure and properties of materials, Material characterization and Laboratory testing of materials. As a part of Metallography laboratory staff she participates in many expertizes in the field of fractography and material characterization. She published several publications in scientific journals and participated in many international and domestic scientific conferences. Her field of study includes new MMC composites production technologies with focus on biomaterials production and applications.

She is a secretary and an active member of Alumni society, AMAC FSB and Croatian materials and tribology society. She is a member of annual international scientific conference MATRIB organizational board. She was also an editor of two proceeding books Matrib 2010 and Matrib 2014.

She is proficient in English and has comprehensive knowledge of Italian.

She is married and mother of son.